

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-277295

[ST.10/C]:

[JP2002-277295]

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

Hisashi HOTTA Q75433
PRESENTIZED PLATE
Filing Date: September 16, 2003
Darryl Mexic 202-293-7060
(1)

2003年 3月28日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3022079

【書類名】 特許願

【整理番号】 FF836341

【提出日】 平成14年 9月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41N 1/08
B41C 1/055 503
G03F 7/00503
B41N 3/03

【発明の名称】 平版印刷版原版

【請求項の数】 5

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 堀田 久

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100080159
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡辺 望稔
【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】
【識別番号】 100090217
【弁理士】
【氏名又は名称】 三和 晴子
【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】
【識別番号】 100112645

【弁理士】

【氏名又は名称】 福島 弘薫

【電話番号】 3864-4498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105042

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均波長 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ の大波構造と平均開口径 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の中波構造と平均開口径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の小波構造とを含む重畳構造を有する砂目形状を有し、該平均開口径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の小波構造の平均開口径に対する平均深さの比の平均が $0.1 \sim 1.0$ であるアルミニウム支持体上に、

熱伝導率が $0.05 \sim 0.5 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ の親水膜を設けた後、

水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂および赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する感熱層を設けたことを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項 2】

平均波長 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ の大波構造と平均開口径 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の中波構造と平均開口径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の小波構造とを含む重畳構造を有する砂目形状を有し、該平均開口径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の小波構造の平均開口径に対する平均深さの比の平均が $0.1 \sim 1.0$ であるアルミニウム支持体上に、

密度が $1.0 \sim 3.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ または空隙率が $20 \sim 70\%$ の親水膜を設けた後、

水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂および赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する感熱層を設けたことを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項 3】

前記アルミニウム支持体が、アルミニウムまたはアルミニウム合金板を順に、機械的に粗面化処理し、アルカリ水溶液で化学的に溶解処理し、酸でデスマット処理し、硝酸を含有する電解液で電気化学的に粗面化処理し、その後、塩酸を含有する電解液で電気化学的に粗面化処理し、更に、アルカリ水溶液で化学的に溶解処理し、酸でデスマット処理して得られるアルミニウム支持体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 4】

前記親水膜が、陽極酸化処理により形成される陽極酸化皮膜である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【請求項 5】

前記親水膜が、更に、アルカリ金属ケイ酸塩で処理される請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高耐刷性、高感度かつ印刷の際の汚れ難さ（以下、「耐汚れ性」という。）が良好な平版印刷版原版に関し、詳しくは、特定の砂目形状を有するアルミニウム支持体に低熱伝導率の親水膜を設けたサーマルポジ感熱層を有する、高耐刷性、高感度かつ耐汚れ性に優れた平版印刷版原版に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、画像形成技術の発展に伴い、細くビームを絞ったレーザ光をその版面上に走査させ、文字原稿、画像原稿等を直接版面上に形成させ、フィルム原稿を用いず直接製版することが可能となりつつある。

レーザ光照射により記録層中で光熱変換を起こすことによって記録層のアルカリ可溶化を引き起こしポジ画像を形成する、いわゆるサーマルポジタイプの平版印刷版原版においては、画像形成原理としてレーザ露光による記録層中のバインダーの分子間相互作用の微妙な変化を利用しているために、露光／未露光部分のアルカリ可溶化のオン／オフの程度の差が小さくなっている。このため、実用に耐える明確なディスクリミネーションを得る目的で、現像液に対する表面難溶化層を記録層の最上層として設けて未露光部の現像溶解性を抑えた記録層構造を形成するという手段が用いられている。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、表面難溶化層が何らかの原因で損傷すると、本来画像部となる部分でも、現像液に溶解しやすくなってしまう。つまり、実用上非常に傷付きや

すい印刷版になってしまっている。このため、印刷版のハンドリング時のぶつかり、合紙での微妙な擦れ、版面への指の接触等の些細な接触によってもキズ状の画像抜けが発生してしまうので、刷版作業時の取り扱いが難しいのが現状である。この傷付きやすさを改善する目的で、記録層表面にフッ素系の界面活性剤やワックス剤の層を設けて摩擦係数を下げることが試みられているが、未だ十分な対策とはなっていない。

【0004】

一方、ディスクリミネーションを上げるために、現像性を上げることも検討されており、記録層と支持体との間にシリケート処理による親水性層やアルカリ可溶性下塗り層（アルカリ可溶化層）を設けることが試みられている。これらの方法によれば、確かに現像性はある程度確保することができ、実用範囲の現像ラチチュードは得られるものの、記録層と支持体との密着性が低下する。その上、汚れにくさを向上させるために、残膜の原因となる支持体表面に存在する深い凹部をなくそうとして支持体表面の形状を平滑化していくと、耐刷性が大幅に低下し、実用上使えなくなってしまう。このため、耐刷性に優れ、しかも汚れにくいという、印刷のしやすさの点で満足することができるレベルにある平版印刷版原版は、いまだ実現されていない。

【0005】

また、感熱層中に存在する赤外線吸収剤がその光熱変換作用を発現し露光により発熱し、その熱により感熱層の露光部分がアルカリ可溶化しポジ画像を形成するいわゆるサーマルタイプのポジ型（赤外線レーザー用ポジ型）平版印刷版原版においては、以下のような問題もある。

【0006】

即ち、このようなサーマルタイプの画像形成においては、レーザー光照射によって感熱層中で光熱変換物質により熱が発生してその熱が画像形成反応を引き起こすのであるが、粗面化され陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム支持体では、支持体の熱伝導率が感熱層に比べ極めて高いため、感熱層と支持体との界面付近で発生した熱は、画像形成に十分使用されないうちに支持体内部に拡散してしまい、その結果、感熱層支持体界面では次のようなことが起こる。

【 0 0 0 7 】

ポジ型感熱層においては、熱が支持体内部に拡散してアルカリ可溶化反応が不十分となると、本来の非画像部分に残膜が発生してしまうという低感度の問題があり、これはポジ型感熱層の本質的問題となっている。また、このようなサーマルポジタイプの平版印刷版原版においては、光熱変換機能を有する赤外線吸収剤が必須であるが、これらは分子量が比較的大きいため溶解性が低く、また、陽極酸化により生じたミクロな開口部に吸着して除去しにくいため、アルカリ現像液による現像工程において、残膜が発生しやすいという問題もある。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述した先行技術の欠点を克服した感熱性平版印刷版原版を提供することを目的とする。即ち、熱を効率よく画像形成に利用することができ、感度が高く、高耐刷性を示し、非画像部の汚れが生じにくい感熱性の平版印刷版原版を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意検討の結果、特定の砂目形状を持つアルミニウム支持体および特定の熱伝導率を持つ親水性膜を、感熱層と組み合わせることにより上記目的を達成できることを見出した。つまり、特定の平均波長（開口径）を有する重畳構造の砂目形状を持つアルミニウム支持体に、特定の範囲の熱伝導率を持つ親水性皮膜を設けその上にサーマルタイプの画像記録層を設けることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 1 0 】

即ち、本発明は、平均波長 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ の大波構造と平均開口径 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の中波構造と平均開口径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の小波構造とを含む重畳構造を有する砂目形状を有し、該平均開口径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の小波構造の平均開口径に対する平均深さの比の平均が $0.1 \sim 1.0$ であるアルミニウム支持体上に；熱伝導率が $0.05 \sim 0.5 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ の親水膜を設けた後；水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂および赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水

溶液に対する溶解性が増大する感熱層を設けたことを特徴とする平版印刷版原版を提供する。

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、平均波長 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ の大波構造と平均開口径 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の中波構造と平均開口径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の小波構造とを含む重畳構造を有する砂目形状を有し、該平均開口径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の小波構造の平均開口径に対する平均深さの比の平均が $0.1 \sim 1.0$ であるアルミニウム支持体上に；密度が $1.0 \sim 3.2 \text{ g/cm}^3$ または空隙率が $20 \sim 70\%$ の親水膜を設けた後；水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂および赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する感熱層を設けたことを特徴とする平版印刷版原版を提供する。

【 0 0 1 2 】

前記重畳構造は、平均波長 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ の大波構造と平均開口径 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の中波構造と平均開口径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の小波構造とからなる三重構造であるのが好ましい態様の一つである。

【 0 0 1 3 】

前記アルミニウム支持体が、アルミニウムまたはアルミニウム合金板を順に、機械的に粗面化処理し、アルカリ水溶液で化学的に溶解処理し、酸でデスマット処理し、硝酸を含有する電解液で電気化学的に粗面化処理し、その後、塩酸を含有する電解液で電気化学的に粗面化処理し、更に、アルカリ水溶液で化学的に溶解処理し、酸でデスマット処理して得られるアルミニウム支持体であるのが好ましい態様の一つである。

【 0 0 1 4 】

前記親水膜が、陽極酸化処理により形成される陽極酸化皮膜であるのが好ましい態様の一つである。

【 0 0 1 5 】

本発明では、前記親水膜が、更に、アルカリ金属ケイ酸塩で処理されるのが好ましい。

また、このアルカリ金属ケイ酸塩処理により吸着する Si 原子量が $0.1 \sim 1$

5 m g / m² であるのがより好ましい。

【 0 0 1 6 】

また、本発明では、感熱層が親水膜を形成した支持体上に設けられる下層とその上層の感熱層からなり、感熱層および／または下層に、酸基を有する高分子材料を設けるのが好ましい。

【 0 0 1 7 】

また、本発明では、上記の平版印刷版原版をケイ酸塩および糖類からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含有する現像液で現像するのが好ましい。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

[アルミニウム支持体]

<アルミニウム板>

本発明の平版印刷版用支持体であるアルミニウム支持体に用いる金属基体はアルミニウム基体であり、アルミニウム基体として用いるアルミニウム板は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属であり、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。純アルミニウム板のほか、アルミニウムを主成分とし微量の異元素を含む合金板や、アルミニウムまたはアルミニウム合金がラミネートされまたは蒸着されたプラスチックフィルムまたは紙を用いることもできる。更に、特公昭 4 8 - 1 8 3 2 7 号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートを用いることもできる。

【 0 0 1 9 】

本発明に用いられるアルミニウム板は、特に限定されないが、純アルミニウム板を用いるのが好適である。完全に純粋なアルミニウムは精練技術上、製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものを用いてもよい。例えば、アルミニウムハンドブック第 4 版（軽金属協会（1 9 9 0））に記載の公知の素材のもの、具体的には、J I S 1 0 5 0 材、J I S 1 1 0 0 材、J I S 3 0 0 3 材、J I S 3 1 0 3 材、J I S 3 0 0 5 材等を用いることができる。また、アルミニウ

ム（A l）の含有率が9 5～9 9．4 質量％であって、鉄（F e）、ケイ素（S i）、銅（C u）、マグネシウム（M g）、マンガン（M n）、亜鉛（Z n）、クロム（C r）、およびチタン（T i）のうち少なくとも5 種以上を後述する範囲内で含む、アルミニウム合金、スクラップアルミ材または二次地金を使用したアルミニウム板を使用することもできる。

【0 0 2 0】

また、本発明においては、コスト削減効果のある、A lの含有率が9 5～9 9．4 質量％のアルミニウム板を用いることもできる。A lの含有率が9 9．4 質量％を超えると、不純物の許容量が少なくなるため、コスト削減効果が減少してしまう場合がある。また、A lの含有率が9 5 質量％未満であると不純物を多く含むこととなり圧延中に割れ等の不具合が発生してしまう場合がある。より好ましいA lの含有率は9 5～9 9 質量％であり、特に好ましくは9 5～9 7 質量％である。

【0 0 2 1】

F eの含有率は0．0 5～1．0 質量％であるのが好ましい。F eは新地金においても0．1～0．2 質量％前後含有される元素で、A l中に固溶する量は少なく、ほとんどが金属間化合物として残存する。F eの含有率が1．0 質量％を超えると圧延途中に割れが発生しやすくなり、0．0 5 質量％未満であるとコストアップするため好ましくない。より好ましいF eの含有率は0．2～0．5 質量％である。

【0 0 2 2】

S iの含有率は0．0 3～1．0 質量％であるのが好ましい。S iはJ I S 2 0 0 0 系、4 0 0 0 系、6 0 0 0 系材料のスクラップに多く含まれる元素である。また、S iは新地金においても0．0 3～0．1 質量％前後含有される元素であり、A l中に固溶した状態で、または、金属間化合物として存在する。アルミニウム板が支持体の製造過程で加熱されると、固溶していたS iが単体S iとして析出することがある。単体S iとF e S i系の金属間化合物は耐苛酷インキ汚れ性に悪影響を与えることが知られている。ここで、「苛酷インキ汚れ」とは、印刷を何度も中断しつつ行った場合に、平版印刷版の非画像部表面部分にインキ

が付着しやすくなった結果、印刷された紙等に表れる点状または円環状の汚れをいう。S i の含有率が 1. 0 質量%を超えると、例えば、後述する硫酸による処理（デスマット処理）でこれを除去し切れなくなる場合があり、0. 0 3 質量%未満であると、高純度の地金を必要とするためコストアップしてしまい、現実的でない。より好ましい S i の含有率は 0. 0 4 ~ 0. 1 5 質量%である。

【 0 0 2 3 】

C u の含有率は 0 ~ 1. 0 質量%であるのが好ましい。C u は J I S 2 0 0 0 系、4 0 0 0 系材料のスクラップに多く含まれる元素である。C u は比較的 A l 中に固溶しやすい。C u の含有率が 1. 0 質量%を超えると、例えば、後述する硫酸による処理でこれを除去し切れなくなる場合があり砂目立て性が悪くなる。より好ましい C u の含有率は 0 ~ 0. 1 質量%である。

【 0 0 2 4 】

M g の含有率は 0 ~ 1. 5 質量%であるのが好ましい。M g は J I S 2 0 0 0 系、3 0 0 0 系、5 0 0 0 系、7 0 0 0 系材料のスクラップに多く含まれる元素である。特に c a n e n d 材に多く含まれるため、スクラップ材に含まれる主要な不純物金属の一つである。M g は比較的 A l 中に固溶しやすく、S i と金属間化合物を形成する。M g の含有率が 1. 5 質量%を超えると、アルミニウム板の強度が大きくなりすぎる。

【 0 0 2 5 】

M n の含有率は 0 ~ 1. 5 質量%であるのが好ましい。M n は J I S 3 0 0 0 系材料のスクラップに多く含まれる元素である。M n は特に c a n b o d y 材に多く含まれるため、スクラップ材に含まれる主要な不純物金属の一つである。M n は比較的 A l 中に固溶しやすく、A l、F e および S i と金属間化合物を形成する。M n の含有率が 1. 5 質量%を超えると、アルミニウム板の強度が大きくなりすぎる。

【 0 0 2 6 】

Z n の含有率は 0 ~ 0. 5 質量%であるのが好ましい。Z n は特に J I S 7 0 0 0 系のスクラップに多く含まれる元素である。Z n は比較的 A l 中に固溶しやすい。Z n の含有率が 0. 5 質量%を超えると、砂目立て性の均一性が悪くなる

【 0 0 2 7 】

Tiの含有率は0.003～0.5質量%であるのが好ましい。Tiは通常結晶微細化材として0.01～0.04質量%添加される元素である。JIS5000系、6000系、7000系のスクラップには不純物金属として比較的多めに含まれる。Tiの含有率が0.5質量%を超えると、砂目が溶解し、耐刷性が悪くなるという問題点が生じる。より好ましいTiの含有率は0.003～0.1質量%である。

【 0 0 2 8 】

本発明に用いられるアルミニウム板は、上記原材料を用いて常法で鋳造したものに、適宜圧延処理や熱処理を施し、厚さを例えば、0.1～0.7mmとし、必要に応じて平面性矯正処理を施して製造される。この厚さは、印刷機の大きさ、印刷板の大きさおよびユーザーの希望により、適宜変更することができる。

なお、上記アルミニウム板の製造方法としては、例えば、DC鋳造法、DC鋳造法から均熱処理および／または焼鈍処理を省略した方法、ならびに、連続鋳造法を用いることができる。

【 0 0 2 9 】

＜表面の砂目形状＞

本発明の平版印刷版用支持体は、平均波長2～30 μ mの大波構造と平均開口径0.5～5 μ mの中波構造と平均開口径0.01～0.5 μ mの小波構造とを重畳した構造の砂目形状を表面に有することを特徴とする。

特定の平均波長（開口径）を有する重畳構造とすると、アルミニウムまたはアルミニウム合金板の表面積が増大し、陽極酸化皮膜、画像記録層等との密着性が向上し、耐刷性が非常に優れる。

【 0 0 3 0 】

本発明において、平均開口径0.5～5 μ mの中波構造は、主にアンカー（投錨）効果によって画像記録層を保持し、耐刷力を付与する機能を有する。中波構造のピットの平均開口径が0.5 μ m未満であると、上層に設けられる画像記録層との密着性が低下し、平版印刷版の耐刷性が低下する場合がある。また、中波

構造のピットの平均開口径が $5\ \mu\text{m}$ を超えると、アンカーの役割を果たすピット境界部分の数が減るため、やはり耐刷性が低下する場合がある。

中波構造の平均開口径は、 $0.7\sim 3\ \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.8\sim 2\ \mu\text{m}$ であるのが特に好ましい。

【 0 0 3 1 】

上記中波構造に重畳される平均開口径 $0.01\sim 0.5\ \mu\text{m}$ の小波構造は、主に耐汚れ性を改良する役割を果たす。中波構造に小波構造を組み合わせることで、印刷時に平版印刷版に湿し水が供給された場合に、その表面に均一に水膜が形成され、非画像部の汚れの発生を抑制することができる。小波構造のピットの平均開口径が $0.01\ \mu\text{m}$ 未満であると、水膜形成に大きな効果が得られない場合がある。また、小波構造のピットの平均開口径が $0.5\ \mu\text{m}$ を超えると、中波構造が崩れてしまい、上述した中波構造による耐刷性向上の効果が得られない場合がある。

小波構造の平均開口径は、 $0.03\sim 0.3\ \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.05\sim 0.2\ \mu\text{m}$ であるのが特に好ましい。

【 0 0 3 2 】

この小波構造については、ピットの開口径だけでなく、ピットの深さをも制御することで、更に良好な耐汚れ性を得ることができる。即ち、小波構造の平均開口径に対する平均深さの比の平均を $0.1\sim 1.0$ 以上にすることが好ましい。これにより均一に形成された水膜が表面に確実に保持され、非画像部の表面の耐汚れ性が長く維持される。

【 0 0 3 3 】

上記の中波構造と小波構造とを重畳した構造は、更に、平均波長 $2\sim 30\ \mu\text{m}$ の大波構造と重畳される。

平均波長 $2\sim 30\ \mu\text{m}$ の大波構造は、平版印刷版の非画像部の表面の保水量を増加させる効果を有する。この表面に保持された水が多いほど、非画像部の表面は雰囲気中の汚染の影響を受けにくくなり、印刷途中で版を放置した場合にも汚れにくい非画像部を得ることができる。また、大波構造が重畳されていると、印刷時に版面に与えられた湿し水の量を目視で確認することが容易となる。即ち、

平版印刷版の検版性が優れたものとなる。大波構造の平均波長が $2\ \mu\text{m}$ 未満であると、中波構造との差がなくなる場合がある。大波構造の平均波長が $30\ \mu\text{m}$ を超えると、露光現像後、露出された非画像部がぎらついて見えてしまい、検版性を損なう場合がある。大波構造の平均波長は、 $4\sim 15\ \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $6\sim 12\ \mu\text{m}$ であるのが特に好ましい。

【 0 0 3 4 】

本発明の平版印刷版用支持体において、表面の中波構造の平均開口径、小波構造の平均開口径および開口径に対する深さの平均、ならびに、大波の平均波長の測定方法は、以下の通りである。

【 0 0 3 5 】

(1) 中波構造の平均開口径

電子顕微鏡を用いて支持体の表面を真上から倍率 2000 倍で撮影し、得られた電子顕微鏡写真においてピットの周囲が環状に連なっている中波構造のピット（中波ピット）を少なくとも 50 個抽出し、その直径を読み取って開口径とし、平均開口径を算出する。

また、測定のパラツキを抑制するために、市販の画像解析ソフトによる等価円直径測定を行うこともできる。この場合、上記電子顕微鏡写真をスキャナーで取り込んでデジタル化し、ソフトウェアにより二値化した後、等価円直径を求める。

本発明者が測定したところ、目視測定の結果とデジタル処理の結果とは、ほぼ同じ値を示した。大波構造を重畳した構造の場合も同様であった。

【 0 0 3 6 】

(2) 小波構造の平均開口径

高分解能走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて支持体の表面を真上から倍率 5000 倍で撮影し、得られたSEM写真において小波構造のピット（小波ピット）を少なくとも 50 個抽出し、その直径を読み取って開口径とし、平均開口径を算出する。

【 0 0 3 7 】

(3) 小波構造の平均開口径に対する平均深さの比の平均

小波構造の平均開口径に対する平均深さの比の平均は、高分解能 S E M を用いて支持体の破断面を倍率 5 0 0 0 0 倍で撮影し、得られた S E M 写真において小波ピットを少なくとも 2 0 個抽出し、開口径と深さとを読み取ってそれぞれ平均開口径、平均深さを求め、これらの比を求めて平均値を算出する。

【 0 0 3 8 】

(4) 大波構造の平均波長

日本電子製 T - 2 0 型走査電子顕微鏡を用いて、表面を倍率 2 0 0 0 倍で撮影し、凹凸成分の各大波を各々、その水平方向とその直角方向を 3 0 点読み取り、その平均値を大波構造の平均波長とする。

【 0 0 3 9 】

本発明のアルミニウム支持体は、上記アルミニウム板に粗面化処理を施し、更に、特定の親水性皮膜を形成して得られるが、本発明のアルミニウム用支持体の製造工程には、粗面化処理および親水性皮膜の形成以外の各種の工程が含まれていてもよい。

【 0 0 4 0 】

上記アルミニウム板は、付着している圧延油を除く脱脂工程、アルミニウム板の表面のスマットを溶解するデスマット処理工程、アルミニウム板の表面を粗面化する粗面化処理工程、アルミニウム板の表面を酸化皮膜で覆う陽極酸化処理工程等を経て、支持体とされるのが好ましい。

本発明のアルミニウム支持体の製造工程は、酸性水溶液中で交流電流を用いてアルミニウム板を電気化学的に粗面化する粗面化処理（電気化学的粗面化処理）を含むのが好ましい。

また、本発明のアルミニウム支持体の製造工程は、上記電気化学的粗面化処理の他に、機械的粗面化処理、酸またはアルカリ水溶液中での化学的エッチング処理等を組み合わせたアルミニウム板の表面処理工程を含んでもよい。本発明のアルミニウム支持体の粗面化処理等の製造工程は、連続法でも断続法でもよいが、工業的には連続法を用いるのが好ましい。

【 0 0 4 1 】

本発明のアルミニウム支持体の好ましい製造法の 1 態様は、アルミニウムまた

はアルミニウム合金板を順に、機械的に粗面化处理し、アルカリ水溶液で化学的に溶解処理し、酸でデスマット処理し、硝酸を含有する電解液で電気化学的に粗面化处理し、その後、塩酸を含有する電解液で電気化学的に粗面化处理し、更に、アルカリ水溶液で化学的に溶解処理し、酸でデスマット処理する方法である。この方法で粗面化すると大波構造、中波構造および小波構造が重畳した構造が適切に形成され耐刷性が向上する。

本発明のアルミニウム支持体の粗面化处理等の製造工程は、連続法でも断続法でもよいが、工業的には連続法を用いるのが好ましい。

【 0 0 4 2 】

<粗面化处理（砂目立て処理）>

まず、粗面化处理について説明する。

上記アルミニウム板は、より好ましい形状に粗面化处理（砂目立て処理）される。

平版印刷版用支持体表面の砂目形状としては、特定の平均波長（開口径）を有する構造を重畳した構造であることが必要であり、その平均波長（開口径）を有する構造を重畳した構造として、平均波長 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ の大波構造と平均開口径 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の中波構造と平均開口径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の小波構造とを重畳した構造であるのが好ましい。

【 0 0 4 3 】

以下、砂目形状を形成する方法を説明する。

砂目立て処理方法は、特開昭 5 6 - 2 8 8 9 3 号公報に記載されているような機械的砂目立て（機械的粗面化处理）、化学的エッチング、電解グレイン等がある。更に、硝酸を含有する電解液（塩酸電解液）中または塩酸を含有する電解液（硝酸電解液）中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て法（電気化学的粗面化处理、電解粗面化处理）や、アルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法等の機械的砂目立て法（機械的粗面化处理）を用いることができる。これらの砂目立て法は、単独でまたは組み合わせて用いることができる。例えば、ナ

イロ nbrash と研磨剤とによる機械的粗面化処理と、塩酸電解液または硝酸電解液による電気化学的粗面化処理との組み合わせや、複数の電気化学的粗面化処理の組み合わせが挙げられる。中でも、電気化学的粗面化処理が好ましい。また、機械的粗面化処理と電気化学的粗面化処理とを組み合わせで行うのも好ましく、特に、機械的粗面化処理の後に電気化学的粗面化処理を行うのが好ましい。

【 0 0 4 4 】

(機械的粗面化処理)

機械的粗面化処理は、ブラシ等を使用してアルミニウム板表面を機械的に粗面化する処理であり、上述した電気化学的粗面化処理の前に行われるのが好ましい。

好適な機械的粗面化処理においては、毛径が 0. 0 7 ~ 0. 5 7 mm である回転するナイロンブラシロールと、アルミニウム板表面に供給される研磨剤のスラリー液とで処理する。

【 0 0 4 5 】

ナイロンブラシは吸水率が低いものが好ましく、例えば、東レ社製のナイロンブリッスル 2 0 0 T (6, 1 0 - ナイロン、軟化点: 1 8 0 °C、融点: 2 1 2 ~ 2 1 4 °C、比重: 1. 0 8 ~ 1. 0 9、水分率: 2 0 °C・相対湿度 6 5 % において 1. 4 ~ 1. 8、2 0 °C・相対湿度 1 0 0 % において 2. 2 ~ 2. 8、乾引っ張り強度: 4. 5 ~ 6 g / d、乾引っ張り伸度: 2 0 ~ 3 5 %、沸騰水収縮率: 1 ~ 4 %、乾引っ張り抵抗度: 3 9 ~ 4 5 g / d、ヤング率 (乾) : 3 8 0 ~ 4 4 0 k g / m m ²) が好ましい。

【 0 0 4 6 】

研磨剤としては公知のものを用いることができるが、特開平 6 - 1 3 5 1 7 5 号公報および特公昭 5 0 - 4 0 0 4 7 号公報に記載されているケイ砂、石英、水酸化アルミニウム、またはこれらの混合物を用いるのが好ましい。

【 0 0 4 7 】

スラリー液としては、比重が 1. 0 5 ~ 1. 3 の範囲内にあるものが好ましい。スラリー液をアルミニウム板表面に供給する方法としては、例えば、スラリー液を吹き付ける方法、ワイヤーブラシを用いる方法、凹凸を付けた圧延ロールの

表面形状をアルミニウム板に転写する方法が挙げられる。また、特開昭 5 5 - 0 7 4 8 9 8 号公報、同 6 1 - 1 6 2 3 5 1 号公報、同 6 3 - 1 0 4 8 8 9 号公報に記載されている方法を用いてもよい。更に、特表平 9 - 5 0 9 1 0 8 号公報に記載されているように、アルミナおよび石英からなる粒子の混合物を 9 5 : 5 ~ 5 : 9 5 の範囲の質量比で含んでなる水性スラリー中で、アルミニウム板表面をブラシ研磨する方法を用いることもできる。このときの上記混合物の平均粒子径は、1 0 ~ 8 0 μ m、特に 1 5 ~ 6 0 μ m の範囲内であるのが好ましい。

【 0 0 4 8 】

ブラシグレイン法の場合、研磨剤として使用される粒子の平均粒径、最大粒径、使用するブラシの毛径、密度、押し込み圧力等の条件を適宜選択することによって、アルミニウム支持体表面の長い波長成分（大波）の凹部の平均深さを制御することができる。ブラシグレイン法により得られる凹部は、平均波長が 2 ~ 3 0 μ m であるのが好ましい。

【 0 0 4 9 】

（電気化学的粗面化处理）

電気化学的粗面化处理は、酸性水溶液中で、アルミニウム板を電極として交流電流を通じ、該アルミニウム板の表面を電気化学的に粗面化する工程であり、上述の機械的粗面化处理とは異なる。

本発明においては、上記電気化学的粗面化处理において、アルミニウム板が陰極となるときにおける電気量、即ち、陰極時電気量 Q_C と、陽極となるときにおける電気量、即ち、陽極時電気量 Q_A との比 Q_C / Q_A を、例えば、0. 7 ~ 2. 5 の範囲内とすることで、アルミニウム板の表面に均一なハニカムピットを生成することができる。 Q_C / Q_A が 0. 7 未満であると、不均一なハニカムピットとなりやすく、また、2. 5 を超えても、不均一なハニカムピットとなりやすい。 Q_C / Q_A は、0. 7 ~ 1. 5 の範囲内とするのが好ましい。

【 0 0 5 0 】

電気化学的粗面化处理に用いられる交流電流の波形としては、サイン波、矩形波、三角波、台形波等が挙げられる。中でも、矩形波または台形波が好ましい。また、交流電流の周波数は、電源装置を製作するコストの観点から、3 0 ~ 2 0

0 Hz であるのが好ましく、40～120 Hz であるのがより好ましい。

本発明に好適に用いられる台形波の一例を図1に示す。図1において、縦軸は電流値、横軸は時間を示す。また、 t_a はアノード反応時間、 t_c はカソード反応時間、 t_p および t_p' はそれぞれ電流値が0からピークに達するまでの時間、 I_a はアノードサイクル側のピーク時の電流、 I_c はカソードサイクル側のピーク時の電流を示す。交流電流の波形として台形波を用いる場合、電流が0からピークに達するまでの時間 t_p および t_p' はそれぞれ0.1～2 msec であるのが好ましく、0.3～1.5 msec であるのがより好ましい。 t_p および t_p' が0.1 msec 未満であると、電源回路のインピーダンスが影響し、電流波形の立ち上がり時に大きな電源電圧が必要となり、電源の設備コストが高くなる場合がある。また、 t_p および t_p' が2 msec を超えると、酸性水溶液中の微量成分の影響が大きくなり、均一な粗面化処理が行われにくくなる場合がある。

【0051】

また、電気化学的粗面化処理に用いられる交流電流の duty は、アルミニウム板表面を均一に粗面化する点から0.25～0.6の範囲内とするのが好ましく、0.3～0.5の範囲内とするのがより好ましい。本発明でいう duty とは、交流電流の周期Tにおいて、アルミニウム板の陽極反応が持続している時間（アノード反応時間）を t_a としたときの t_a/T をいう。特に、カソード反応時のアルミニウム板表面には、水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の生成に加え、酸化皮膜の溶解や破壊が発生し、次のアルミニウム板のアノード反応時におけるピッチング反応の開始点となるため、交流電流の duty の選択は均一な粗面化に与える効果大きい。

【0052】

交流電流の電流密度は、台形波または矩形波の場合、アノードサイクル側のピーク時の電流密度 I_{ap} およびカソードサイクル側のピーク時の電流密度 I_{cp} がそれぞれ10～200 A/dm² となるのが好ましい。また、 I_{cp}/I_{ap} は、0.9～1.5の範囲内にあるのが好ましい。

電気化学的粗面化処理において、電気化学的粗面化処理が終了した時点でのア

ルミニウム板のアノード反応に用いた電気量の総和は、 $50 \sim 1000 \text{ C/dm}^2$ であるのが好ましい。電気化学的粗面化処理の時間は、1秒～30分であるのが好ましい。

【0053】

電気化学的粗面化処理に用いられる酸性水溶液（電解液）としては、通常の直流電流または交流電流を用いた電機化学的粗面化処理に用いるものを用いることができ、その中でも硝酸を主体とする酸性水溶液（硝酸を含む電解液）または塩酸を主体とする酸性水溶液（塩酸を含む電解液）を用いることが好ましい。ここで、「主体とする」とは、水溶液中に主体となる成分が、成分全体に対して、30質量%以上、好ましくは50質量%以上含まれていることをいう。以下、他の成分においても同様である。

【0054】

硝酸を主体とする酸性水溶液としては、上述したように、通常の直流電流または交流電流を用いた電気化学的粗面化処理に用いるものを用いることができる。例えば、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸化合物のうち一つ以上を、 0.01 g/L から飽和に達するまでの濃度で、硝酸濃度 $5 \sim 15 \text{ g/L}$ の硝酸水溶液に添加して使用することができる。硝酸を主体とする酸性水溶液中には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、ケイ素等のアルミニウム合金中に含まれる金属等が溶解されていてもよい。

【0055】

硝酸を主体とする酸性水溶液としては、中でも、硝酸と、アルミニウム塩と、硝酸塩とを含有し、かつ、アルミニウムイオンが $1 \sim 15 \text{ g/L}$ 、好ましくは $1 \sim 10 \text{ g/L}$ 、アンモニウムイオンが $10 \sim 300 \text{ ppm}$ となるように、硝酸濃度 $5 \sim 15 \text{ g/L}$ の硝酸水溶液中に硝酸アルミニウムおよび硝酸アンモニウムを添加して得られたものを用いることが好ましい。なお、上記アルミニウムイオンおよびアンモニウムイオンは、電気化学的粗面化処理を行っている間に自然発生的に増加していくものである。また、この際の液温は $10 \sim 95^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $20 \sim 90^\circ\text{C}$ であるのがより好ましく、 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ であるのが特に好ましい。

【 0 0 5 6 】

塩酸を主体とする酸性水溶液としては、上述したように、通常の直流電流または交流電流を用いた電気化学的粗面化処理に用いるものを用いることができる。例えば、1～100 g/Lの塩酸水溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸イオン、塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム等の塩酸イオンを有する塩酸または硝酸化合物の1つ以上を1 g/L～飽和まで添加して使用することができる。また、銅と錯体を形成する化合物を1～200 g/Lの割合で添加することもできる。塩酸を主体とする水溶液中には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属が溶解していてもよい。次亜塩素酸や過酸化水素を1～100 g/L添加してもよい。

【 0 0 5 7 】

液温15～50℃、塩酸を2～15 g/L含有する水溶液にアルミニウム塩（塩化アルミニウム）を添加してアルミニウムイオンが3～50 g/Lにした水溶液であることが特に好ましい。塩酸を主体とする水溶液中への添加物、装置、電源、電流密度、流速、温度としては公知の電気化学的な粗面化に使用するものが用いることができる。

【 0 0 5 8 】

機械的粗面化の後の電気化学的粗面化により、上記した特徴を有する三重ピット構造を形成させることができる。

また、電気化学的粗面化を複数回行うことで、大中小三重ピット構造を形成することができる。

設けられたピットは、印刷版の非画像部の汚れ難さおよび耐刷力を向上する作用を有する。電気化学的処理では、十分なピットを表面に設けるために必要なだけの電気量、即ち、電流と電流を流した時間との積が、電気化学的粗面化における重要な条件となる。より少ない電気量で十分なピットを形成できることは、省エネの観点からも望ましい。粗面化処理後の表面粗さは、J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4 に準拠してカットオフ値0.8 mm、評価長さ3.0 mmで測定した算術平均粗さ（R a）が、0.2～0.5 μmであるのが好ましい。

【 0 0 5 9 】

電気化学的粗面化処理においては、縦型、フラット型、ラジアル型等の公知の電解装置を用いることができるが、特開平 5 - 1 9 5 3 0 0 号公報に記載されているようなラジアル型電解装置が特に好ましい。

図 2 は、本発明に好適に用いられるラジアル型電解装置の概略図である。図 2 において、1 1 はアルミニウム板、1 2 はラジアルドラムローラ、1 3 a、1 3 b は主極、1 4 は酸性水溶液、1 5 は溶液供給口、1 6 はスリット、1 7 は溶液通路、1 8 は補助陽極、1 9 a、1 9 b はサイリスタ、2 0 は交流電源、2 1 は主電解槽、2 2 は補助陽極槽である。図 2 において、ラジアル型電解装置は、アルミニウム板 1 1 が主電解槽 2 1 中に配置されたラジアルドラムローラ 1 2 に巻装され、搬送過程で交流電源 2 0 に接続された主極 1 3 a および 1 3 b によって電解処理される。酸性水溶液 1 4 は、溶液供給口 1 5 からスリット 1 6 を通じてラジアルドラムローラ 1 2 と主極 1 3 a および 1 3 b との間にある溶液通路 1 7 に供給される。

ついで、主電解槽 2 1 で処理されたアルミニウム板 1 1 は、補助陽極槽 2 2 で電解処理される。この補助陽極槽 2 2 には補助陽極 1 8 がアルミニウム板 1 1 と対向配置されており、酸性水溶液 1 4 は、補助陽極 1 8 とアルミニウム板 1 1 との間を流れるように供給される。なお、補助電極に流す電流は、サイリスタ 1 9 a および 1 9 b により制御される。

【 0 0 6 0 】

主極 1 3 a および 1 3 b は、カーボン、白金、チタン、ニオブ、ジルコニウム、ステンレス、燃料電池用陰極に用いる電極等から選定することができるが、カーボンが特に好ましい。カーボンとしては、一般に市販されている化学装置用不浸透性黒鉛や、樹脂含芯黒鉛等を用いることができる。

補助陽極 1 8 は、フェライト、酸化イリジウム、白金、または、白金をチタン、ニオブ、ジルコニウム等のバルブ金属にクラッドもしくはメッキしたもの等公知の酸素発生用電極から選定することができる。

【 0 0 6 1 】

主電解槽 2 1 および補助陽極槽 2 2 内を通過する酸性水溶液の供給方向はアル

ミニウム板 1 1 の進行と平行でもカウンターでもよい。アルミニウム板に対する酸性水溶液の相対流速は、 $10 \sim 1000 \text{ cm/sec}$ であるのが好ましい。

一つの電解装置には 1 個以上の交流電源を接続することができる。また、2 個以上の電解装置を使用してもよく、各装置における電解条件は同一であってもよいし異なってもよい。

また、電解処理が終了した後には、処理液を次工程に持ち出さないためにニップローによる液切りとスプレーによる水洗とを行うのが好ましい。

【 0 0 6 2 】

上記電解装置を用いる場合においては、電解装置中のアルミニウム板がアノード反応する酸性水溶液の通電量に比例して、例えば、(i) 酸性水溶液の導電率と (i i) 超音波の伝搬速度と (i i i) 温度とから求めた硝酸およびアルミニウムイオン濃度をもとに、硝酸と水の添加量を調節しながら添加し、硝酸と水の添加容積と同量の酸性水溶液を逐次電解装置からオーバーフローさせて排出することで、上記酸性水溶液の濃度を一定に保つのが好ましい。

【 0 0 6 3 】

つぎに、酸性水溶液中またはアルカリ水溶液中での化学的エッチング処理、デスマット処理等の表面処理について順を追って説明する。上記表面処理は、それぞれ上記電気化学的粗面化処理の前、または、上記電気化学的粗面化処理の後であって後述する陽極酸化処理の前において行われる。ただし、以下の各表面処理の説明は例示であり、本発明は、以下の各表面処理の内容に限定されるものではない。また、上記表面処理を初めとする以下の各処理は任意で施される。

【 0 0 6 4 】

(アルカリエッチング処理)

アルカリエッチング処理は、アルカリ水溶液中でアルミニウム板表面を化学的にエッチングする処理であり、上記電気化学的粗面化処理の前と後のそれぞれにおいて行うのが好ましい。また、電気化学的粗面化処理の前に機械的粗面化処理を行う場合には、機械的粗面化処理の後に行うのが好ましい。アルカリエッチング処理は、短時間で微細構造を破壊することができるので、後述する酸性エッチ

ング処理よりも有利である。

アルカリエッチング処理に用いられるアルカリ水溶液としては、カセイソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の1種または2種以上を含有する水溶液が挙げられる。特に、水酸化ナトリウム（カセイソーダ）を主体とする水溶液が好ましい。アルカリ水溶液は、アルミニウムはもちろん、アルミニウム板中に含有される合金成分を0.5～10質量%を含有していてもよい。

アルカリ水溶液の濃度は、1～50質量%であるのが好ましく、1～30質量%であるのがより好ましい。

【0065】

アルカリエッチング処理は、アルカリ水溶液の液温を20～100℃、好ましくは40～80℃の間とし、1～120秒間、好ましくは2～60秒間処理することにより行うのが好ましい。アルミニウムの溶解量は、機械的粗面化処理の後に行う場合は5～20 g/m²であるのが好ましく、電気化学的粗面化処理の後に行う場合は0.01～20 g/m²であるのが好ましく、最初にアルカリ水溶液中で化学的なエッチング液をミキシングするときには、液体水酸化ナトリウム（カセイソーダ）とアルミン酸ナトリウム（アルミン酸ソーダ）とを用いて処理液を調製することが好ましい。

また、アルカリエッチング処理が終了した後には、処理液を次工程に持ち出さないために、ニップローラによる液切りとスプレーによる水洗とを行うのが好ましい。

【0066】

アルカリエッチング処理を電気化学的粗面化処理の後に行う場合、電気化学的粗面化処理により生じたスマットを除去することができる。このようなアルカリエッチング処理としては、例えば、特開昭53-12739号公報に記載されているような50～90℃の温度の15～65質量%の硫酸と接触させる方法および特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が好適に挙げられる。

【0067】

このアルカリエッチングにより、大中小三重ピット構造における大波の波長、中波、小波の開口径をある程度好ましい範囲の値に制御することができる。

【 0 0 6 8 】

(酸性エッチング処理)

酸性エッチング処理は、酸性水溶液中でアルミニウム板を化学的にエッチングする処理であり、上記電気化学的粗面化処理の後に行うのが好ましい。また、上記電気化学的粗面化処理の前および／または後に上記アルカリエッチング処理を行う場合は、アルカリエッチング処理の後に酸性エッチング処理を行うのも好ましい。

アルミニウム板に上記アルカリエッチング処理を施した後に、上記酸性エッチング処理を施すと、アルミニウム板表面のシリカを含む金属間化合物または単体 Si を除去することができ、その後の陽極酸化処理において生成する陽極酸化皮膜の欠陥をなくすることができる。その結果、印刷時にチリ状汚れと称される非画像部に点状のインクが付着するトラブルを防止することができる。

【 0 0 6 9 】

酸性エッチング処理に用いられる酸性水溶液としては、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸、塩酸、またはこれらの 2 種以上の混酸を含有する水溶液が挙げられる。中でも、硫酸水溶液が好ましい。酸性水溶液の濃度は、 $50 \sim 500 \text{ g/L}$ であるのが好ましい。酸性水溶液は、アルミニウムはもちろん、アルミニウム板中に含有される合金成分を含有していてもよい。

【 0 0 7 0 】

酸性エッチング処理は、液温を $60 \sim 90^\circ\text{C}$ 、好ましくは $70 \sim 80^\circ\text{C}$ とし、 $1 \sim 10$ 秒間処理することにより行うのが好ましい。このときのアルミニウム板の溶解量は $0.001 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましい。また、酸濃度、例えば、硫酸濃度とアルミニウムイオン濃度は、常温で晶出しない範囲から選択することが好ましい。好ましいアルミニウムイオン濃度は $0.1 \sim 50 \text{ g/L}$ であり、特に好ましくは $5 \sim 15 \text{ g/L}$ である。

また、酸性エッチング処理が終了した後には、処理液を次工程に持ち出さないために、ニップローラによる液切りとスプレーによる水洗とを行うのが好ましい

【 0 0 7 1 】

(デスマット処理)

上記電気化学的粗面化処理の前および／または後に上記アルカリエッチング処理を行う場合は、アルカリエッチング処理により、一般にアルミニウム板の表面にスマットが生成するので、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸、塩酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸、またはこれらの2種以上の混酸を含有する酸性溶液中で上記スマットを溶解する、いわゆるデスマット処理をアルカリエッチング処理の後に行うのが好ましい。なお、アルカリエッチング処理の後には、酸性エッチング処理およびデスマット処理のうち、いずれか一方を行えば十分である。

【 0 0 7 2 】

酸性溶液の濃度は、1～500 g/Lであるのが好ましい。酸性溶液中にはアルミニウムはもちろん、アルミニウム板中に含有される合金成分が0.001～50 g/L溶解していてもよい。

酸性溶液の液温は、20℃～95℃であるのが好ましく、30～70℃であるのがより好ましい。また、処理時間は1～120秒であるのが好ましく、2～60秒であるのがより好ましい。

また、デスマット処理液（酸性溶液）としては、上記電気化学的粗面化処理で用いた酸性水溶液の廃液を用いるのが、廃液量削減の上で好ましい。

デスマット処理が終了した後は、処理液を次工程に持ち出さないためにニップローラによる液切りとスプレーによる水洗とを行うのが好ましい。

【 0 0 7 3 】

これらの表面処理の組み合わせとして、好ましい態様を以下に示す。

まず、機械的粗面化処理および／またはアルカリエッチング処理を行い、その後、デスマット処理を行う。つぎに、電気化学的粗面化処理を複数回行い、その後、①酸性エッチング処理、②アルカリエッチング処理およびそれに引き続くデスマット処理、③アルカリエッチング処理およびそれに引き続く酸性エッチング処理のいずれかを行う。

【 0 0 7 4 】

本発明のアルミニウム支持体は、特定の熱伝導率の親水性皮膜を設けられる。更に、必要に応じて、ポアワイド処理（酸処理またはアルカリ処理）、封孔処理、親水性表面処理を経て、支持体が形成される。更に、必要に応じて支持体形成後に、下塗層を設けてもよい。

【 0 0 7 5 】

＜親水性皮膜の形成＞

以上のようにして粗面化処理および必要に応じて他の処理を施されたアルミニウム板に、低熱伝導率の親水性皮膜を設ける。

親水性皮膜は、膜厚方向の熱伝導率が $0.05 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であり、好ましくは $0.08 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であり、また、 $0.5 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であり、好ましくは $0.3 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であり、より好ましくは $0.2 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下である。膜厚方向の熱伝導率を $0.05 \sim 0.5 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ とすると、レーザー光の露光により記録層に発生する熱が支持体に拡散することを抑制することができる。その結果、本発明の平版印刷版原版を従来のサーマルポジタイプとして用いる場合には、感度が高く、残膜の発生がなくなり、画像が十分に形成できない等の問題がない。

【 0 0 7 6 】

以下、本発明で規定する親水性皮膜の膜厚方向の熱伝導率について説明する。

薄膜の熱伝導率測定方法としては種々の方法がこれまでに報告されている。1986年にはONORAがサーモグラフを用いて薄膜の平面方向の熱伝導率を報告している。また、薄膜の熱物性の測定に交流加熱方法を応用する試みも報告されている。交流加熱法はその起源を1863年の報告にまでさかのぼることができるが、近年においては、レーザーによる加熱方法の開発やフーリエ変換との組み合わせにより様々な測定法が提案されている。レーザーオングストローム法を用いた装置は実際に市販もされている。これらの方法はいずれも薄膜の平面方向（面内方向）の熱伝導率を求めるものである。

【 0 0 7 7 】

しかし、薄膜の熱伝導を考える際にはむしろ深さ方向への熱拡散が重要な因子である。種々報告されているように薄膜の熱伝導率は等方的でないといわれてお

り、特に本発明のような場合には直接、膜厚方向の熱伝導率を計測することが極めて重要である。このような観点から薄膜の膜厚方向の熱物性を測定する試みとしてサーモコンパレータを用いた方法がL a m b r o p o u l o sらの論文（J . A p p l . P h y s . , 6 6 (9) (1 N o v e m b e r 1 9 8 9) ）およびH e n a g e rらの論文（A P P L I E D O P T I C S , V o l . 3 2 , N o . 1 (1 J a n u a r y 1 9 9 3) ）で報告されている。更に、近年、ポリマー薄膜の熱拡散率をフーリエ解析を適用した温度波熱分析により測定する方法が橋本らによって報告されている（N e t s u S o k u t e i , 2 7 (3) (2 0 0 0) ）。

【 0 0 7 8 】

本発明で規定する親水性皮膜の膜厚方向の熱伝導率は、上記サーモコンパレータを用いる方法で測定される。以下、上記方法を具体的に説明するが、上記方法の基本的な原理については、上述したL a m b r o p o u l o sらの論文およびH e n a g e rらの論文に詳細に記載されている。また、上記方法に用いられる装置は、以下の装置に限定されるものではない。

【 0 0 7 9 】

図3は、本発明の平版印刷版原版の親水性皮膜の膜厚方向の熱伝導率の測定に用いることができるサーモコンパレータ30の概略図である。図3において、30はサーモコンパレータ、31はチップ、32はリザーバ、33は電熱ヒーター、34は加熱用ジャケット、35は熱電対、36はヒートシンク、37は皮膜、38は金属基体、39は接触式温度計、40はチップ先端温度記録計、41はヒートシンク温度記録計、42はリザーバ温度記録計である。

サーモコンパレータを用いる方法では、薄膜との接触面積および接触面の状態（粗さ）の影響を大きく受ける。そのため、サーモコンパレータ30が薄膜と接触する先端をできる限り微小なものとすることが重要である。例えば、無酸素銅製の半径 $r_1 = 0.2 \text{ mm}$ の微小な先端を有するチップ（線材）31を用いる。

このチップ31をコンスタンタン製のリザーバ32の中心に固定し、そのリザーバ32の周囲に、電熱ヒーター33を有する無酸素銅製の加熱用ジャケット34を固定する。この加熱用ジャケット34を電熱ヒーター33で加熱し、リザー

バ 3 2 内部に取り付けた熱電対 3 5 の出力をフィードバックさせながらリザーバ 3 2 を $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$ になるよう制御すると、チップ 3 1 が $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$ に加熱される。一方、半径 1 0 c m、厚み 1 0 m m の無酸素銅製のヒートシンク 3 6 を用意し、測定対象の皮膜 3 7 を有する金属基体 3 8 をヒートシンク 3 6 上に設置する。ヒートシンク 3 6 の表面の温度は接触式温度計 3 9 を用いて測定する。

【 0 0 8 0 】

このようにサーモコンパレータ 3 0 を設定した後、皮膜 3 7 の表面に加熱したチップ 3 1 の先端を密着するように接触させる。サーモコンパレータ 3 0 は、例えば、ダイナミック微小硬度計の先端に圧子の変わりに取り付けて上下に駆動させるようにし、皮膜 3 7 の表面にチップ 3 1 が当たって 0 . 5 m N の負荷がかかるまで押し付けることができるようにする。これにより測定対象である皮膜 3 7 とチップ 3 1 の接触面積のバラツキを最低限とすることができる。

加熱したチップ 3 1 を皮膜 3 7 に接触させるとチップ 3 1 の先端温度は下がるが、ある一定温度で定常状態に達する。これは電熱ヒーター 3 3 から加熱用ジャケット 3 4 およびリザーバ 3 2 を通じてチップ 3 1 に与えられる熱量と、チップ 3 1 から金属基体 3 8 を通じてヒートシンク 3 6 へ拡散する熱量とが平衡するためである。このときのチップ先端温度、ヒートシンク温度およびリザーバ温度をそれぞれチップ先端温度記録計 4 0、ヒートシンク温度記録計 4 1 およびリザーバ温度記録計 4 2 を用いて記録する。

【 0 0 8 1 】

上記各温度と皮膜の熱伝導率の関係は、下記式 [1] のようになる。

【 0 0 8 2 】

【数 1】

$$\frac{(T_r - T_b)}{(T_r - T_t)} = \left(\frac{4K_1 r_1}{K_t A_3} \right) t + \left(1 + \left(\frac{4K_1 r_1}{K_2 A_2} \right) t_2 + \left(\frac{K_1 r_1}{K_4 r_1} \right) \right) \quad [1]$$

【 0 0 8 3 】

ただし、上記式 [1] 中の符号は、以下の通りである。

T_t : チップ先端温度、 T_b : ヒートシンク温度、 T_r : リザーバ温度、

K_{tf} : 皮膜熱伝導率、 K_1 : リザーバ熱伝導率、
 K_2 : チップ熱伝導率（無酸素銅の場合、 $400\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ）、
 K_4 : （皮膜を設けない場合の）金属基体熱伝導率、
 r_1 : チップ先端曲率半径、
 A_2 : リザーバとチップとの接触面積、 A_3 : チップと皮膜との接触面積、
 t : 膜厚、 t_2 : 接触厚み（ $\cong 0$ ）

【0084】

膜厚（ t ）を変化させて各温度（ T_t 、 T_b および T_r ）を測定しプロットすることにより、上記式〔1〕の傾きを求め、皮膜熱伝導率（ K_{tf} ）を求めることができる。即ち、この傾きは上記式〔1〕から明らかなように、リザーバ熱伝導率（ K_1 ）、チップ先端の曲率半径（ r_1 ）、皮膜熱伝導率（ K_{tf} ）およびチップと皮膜との接触面積（ A_3 ）によって決まる値であり、 K_1 、 r_1 および A_3 は、既知の値であるから、傾きから K_{tf} の値を求めることができる。

【0085】

本発明者らは、上記の測定方法を用いてアルミニウム基板状に設けた陽極酸化皮膜（ Al_2O_3 ）の熱伝導率を求めた。膜厚を変えて温度を測定し、その結果のグラフの傾きから求められた Al_2O_3 の熱伝導率は、 $0.69\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ であった。これは、上述した Lambropoulos らの論文の結果とよい一致を示している。そして、この結果は、薄膜の熱物性値がバルクの熱物性値（バルクの Al_2O_3 の熱伝導率は、 $28\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ）とは異なることも示している。

【0086】

本発明の平版印刷版原版の親水性皮膜の膜厚方向の熱伝導率の測定に上記方法を用いると、チップ先端を微小なものにし、かつ、押し付け荷重を一定に保つことにより、平版印刷版用に粗面化された表面についてもバラツキのない結果を得ることができるので好ましい。熱伝導率の値は、試料上の異なる複数の点、例えば、5点で測定し、その平均値として求めるのが好ましい。

【0087】

親水性皮膜の膜厚は、傷付き難さおよび耐刷性の点で、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である

のが好ましく、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるのがより好ましく、 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるのが特に好ましく、また、製造コストの観点から、厚い皮膜を設けるためには多大なエネルギーを必要とすることを鑑みると、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのが特に好ましい。

【 0 0 8 8 】

親水性皮膜を設ける方法としては、特に限定されず、陽極酸化法、蒸着法、CVD法、ゾルゲル法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、拡散法等を適宜用いることができる。また、親水性樹脂またはゾルゲル液に中空粒子を混合した溶液を塗布する方法を用いることもできる。

【 0 0 8 9 】

中でも、陽極酸化法により酸化物を作成する処理、即ち、陽極酸化処理を用いるのが最も好適である。陽極酸化処理はこの分野で従来行われている方法で行うことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等の単独のまたは2種以上を組み合わせた水溶液または非水溶液の中で、アルミニウム板に直流または交流を流すと、アルミニウム板の表面に、親水性皮膜である陽極酸化皮膜を形成することができる。

陽極酸化処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液濃度 $1\sim 80$ 質量%、液温 $5\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、電流密度 $0.5\sim 60\text{ A/dm}^2$ 、電圧 $1\sim 200\text{ V}$ 、電解時間 $1\sim 1000$ 秒であるのが適当である。

これらの陽極酸化処理の中でも、英国特許第1, 412, 768号明細書に記載されている、硫酸電解液中で高電流密度で陽極酸化処理する方法、および、米国特許第3, 511, 661号明細書に記載されている、リン酸を電解浴として陽極酸化処理する方法が好ましい。また、硫酸中で陽極酸化処理し、更にリン酸中で陽極酸化処理する等の多段陽極酸化処理を施すこともできる。

【 0 0 9 0 】

本発明においては、陽極酸化皮膜は、傷付き難さおよび耐刷性の点で、 0.1 g/m^2 以上であるのが好ましく、 0.3 g/m^2 以上であるのがより好ましく、 2 g/m^2 以上であるのが特に好ましく、また、厚い皮膜を設けるためには多

大なエネルギーを必要とすることを鑑みると、 100 g/m^2 以下であるのが好ましく、 10 g/m^2 以下であるのがより好ましく、 6 g/m^2 以下であるのが特に好ましい。

【0091】

陽極酸化皮膜には、その表面にマイクロポアと呼ばれる微細な凹部が一様に分布して形成されている。陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアの密度は、処理条件を適宜選択することによって調整することができる。マイクロポアの密度を高くすることにより、陽極酸化皮膜の膜厚方向の熱伝導率を $0.05\sim0.5\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ とすることができる。

【0092】

本発明においては、熱伝導率を下げる目的で、陽極酸化処理の後、マイクロポアのポア径を拡げるポアワイド処理を行うことが好ましい。このポアワイド処理は、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム基板を酸水溶液またはアルカリ水溶液に浸せきすることにより、陽極酸化皮膜を溶解し、マイクロポアのポア径を拡大するものである。ポアワイド処理は、陽極酸化皮膜の溶解量が、好ましくは $0.01\sim20\text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.1\sim5\text{ g/m}^2$ 、特に好ましくは $0.2\sim4\text{ g/m}^2$ となる範囲で行われる。

【0093】

ポアワイド処理に酸水溶液を用いる場合は、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸等の無機酸またはこれらの混合物の水溶液を用いることが好ましい。酸水溶液の濃度は $10\sim1000\text{ g/L}$ であるのが好ましく、 $20\sim500\text{ g/L}$ であるのがより好ましい。酸水溶液の温度は、 $10\sim90^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $30\sim70^\circ\text{C}$ であるのがより好ましい。酸水溶液への浸せき時間は、 $1\sim300$ 秒であるのが好ましく、 $2\sim100$ 秒であるのがより好ましい。

一方、ポアワイド処理にアルカリ水溶液を用いる場合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムからなる群から選ばれる少なくとも一つのアルカリの水溶液を用いることが好ましい。アルカリ水溶液のpHは、 $10\sim13$ であるのが好ましく、 $11.5\sim13.0$ であるのがより好ましい。アルカリ水溶液の温度は、 $10\sim90^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $30\sim50^\circ\text{C}$ であるのがよ

り好ましい。アルカリ水溶液への浸せき時間は、1～500秒であるのが好ましく、2～100秒であるのがより好ましい。

【0094】

また、親水性皮膜は、上述した陽極酸化皮膜のほかに、スパッタリング法、CVD法等により設けられる無機皮膜であってもよい。無機皮膜を構成する化合物としては、例えば、酸化物、チッ化物、ケイ化物、ホウ化物、炭化物が挙げられる。また、無機皮膜は、化合物の単体のみから構成されていてもよく、化合物の混合物により構成されていてもよい。

無機皮膜を構成する化合物としては、具体的には、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化クロム；チッ化アルミニウム、チッ化ケイ素、チッ化チタン、チッ化ジルコニウム、チッ化ハフニウム、チッ化バナジウム、チッ化ニオブ、チッ化タンタル、チッ化モリブデン、チッ化タングステン、チッ化クロム、チッ化ケイ素、チッ化ホウ素；ケイ化チタン、ケイ化ジルコニウム、ケイ化ハフニウム、ケイ化バナジウム、ケイ化ニオブ、ケイ化タンタル、ケイ化モリブデン、ケイ化タングステン、ケイ化クロム；ホウ化チタン、ホウ化ジルコニウム、ホウ化ハフニウム、ホウ化バナジウム、ホウ化ニオブ、ホウ化タンタル、ホウ化モリブデン、ホウ化タングステン、ホウ化クロム；炭化アルミニウム、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化ニオブ、炭化タンタル、炭化モリブデン、炭化タングステン、炭化クロムが挙げられる。

【0095】

前記親水膜が、密度が $1.0 \sim 3.2 \text{ g/cm}^3$ あるいは空隙率が20～70%であるのが好ましい態様の一つである。

【0096】

上記の条件で、低密度皮膜を形成するが、形成された皮膜の密度は、例えば、メイソン法（クロム酸／磷酸混合液溶解による陽極酸化皮膜重量法）による重量測定と、断面をSEMで観察して求めた膜厚から、以下の式によって算出することができる。

密度 (g / cm^3) = (単位面積あたりの皮膜重量 / 膜厚)

ここで形成された皮膜の密度が $1.0 \text{ kg} / \text{m}^3$ 未満では皮膜強度が低くなり、画像形成性や耐刷性等に悪影響を及ぼす可能性があり、 $3.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ を超えると十分な断熱性が得られず、感度向上効果が低くなる。

【0097】

本発明においては、陽極酸化皮膜の空隙率が、20～70%であるのが好ましく、30～60%であるのがより好ましく、40～50%であるのが特に好ましい。陽極酸化皮膜の空隙率が20%以上であると、アルミニウム支持体への熱拡散の抑制が十分となり、高感度化の効果が十分に得られる。陽極酸化皮膜の空隙率が70%以下であると、非画像部に汚れが発生する問題がより起こりにくくなる。

【0098】

陽極酸化皮膜の空隙率は、以下の方法により測定することができる。

空隙率 (%) = $\{1 - (\text{酸化皮膜密度} / 3.98)\} \times 100$

ここで、3.98は化学便覧による酸化アルミニウムの密度 (g / cm^3) である。

【0099】

密度が $1.0 \sim 3.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の皮膜を作成すると、高感度と引き替えに、発生するインキ払い劣化等の印刷汚れの問題を解消できる。

【0100】

<封孔処理>

本発明においては、上述したようにして親水膜を設けて得られたアルミニウム支持体に封孔処理を行ってもよい。

封孔処理皮膜は、例えば、電着封孔処理をした場合にはポアの底部から形成され、また、水蒸気封孔処理をした場合にはポアの上部から形成され、封孔処理の仕方によって封孔処理皮膜の形成され方は異なる。

本発明に好適な封孔処理の形成は親水膜内部を封孔せず、表層のマイクロポアのみを封孔する封孔処理である。

本発明に用いられる封孔処理としては、特開平4-176690号公報および

特願平 1 0 - 1 0 6 8 1 9 号明細書（特開平 1 1 - 3 0 1 1 3 5 号公報）に記載の加圧水蒸気や熱水による陽極酸化皮膜の封孔処理が挙げられる。また、ケイ酸塩処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム塩処理、電着封孔処理、トリエタノールアミン処理、炭酸バリウム塩処理、極微量のリン酸塩を含む熱水処理等の公知の方法を用いて行うこともできる。中でも本発明に好適な封孔処理は、特願 2 0 0 1 - 9 8 7 1 号明細書に記載の微粒子による封孔処理である。

微粒子による封孔処理は平均粒径 $8 \sim 800 \text{ nm}$ 、好ましくは平均粒径 $10 \sim 500 \text{ nm}$ 、より好ましくは平均粒径 $10 \sim 150 \text{ nm}$ の粒子からなる粒子層が設けられる。粒子の平均粒径が 8 nm 以上であると、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアの内部に粒子が入り込んでしまうおそれが少なく、高感度化の効果が十分に得られる。粒子の平均粒径が 800 nm 以下であると、感熱層との密着性が十分となり、耐刷性が優れたものとなる。粒子層の厚さは、 $8 \sim 800 \text{ nm}$ であるのが好ましく、 $10 \sim 500 \text{ nm}$ であるのがより好ましい。

【0101】

本発明に用いられる粒子は、熱伝導率が $60 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であるのが好ましく、 $40 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であるのがより好ましく、 $0.3 \sim 10 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であるのが特に好ましい。熱伝導率が $60 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であると、アルミニウム支持体への熱拡散の抑制が十分となり、高感度化の効果が十分に得られる。

【0102】

粒子層を設ける方法は、特に限定されないが、アルミニウム支持体を平均粒径 $8 \sim 800 \text{ nm}$ の親水性粒子を含有する電解液を用い、直流または交流を用いて電解処理する方法が好ましい。上記電解処理に用いられる交流電流の波形としては、サイン波、矩形波、三角波、台形波等が挙げられる。また、交流電流の周波数は、電源装置を製作するコストの観点から、 $30 \sim 200 \text{ Hz}$ であるのが好ましく、 $40 \sim 120 \text{ Hz}$ であるのがより好ましい。交流電流の波形として台形波を用いる場合、電流が 0 からピークに達するまでの時間 t_p はそれぞれ $0.1 \sim 2 \text{ msec}$ であるのが好ましく、 $0.3 \sim 1.5 \text{ msec}$ であるのがより好まし

い。上記 t_p が 0.1 msec 未満であると、電源回路のインピーダンスが影響し、電流波形の立ち上がり時に大きな電源電圧が必要となり、電源の設備コストが高くなる場合がある。

親水性粒子としては、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 および ZrO_2 を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いるのが好ましい。電解液は、例えば、前記親水性粒子を含有量が全体の $0.01 \sim 20$ 質量%となるように、水等に懸濁させて得られる。電解液は、電荷をプラスまたはマイナスに帯電させるために、例えば、硫酸を添加するなどして、 pH を調整することもできる。電解処理は、例えば、直流を用い、アルミニウム支持体を陰極として、上記電解液を用い、電圧 $10 \sim 200 \text{ V}$ で $1 \sim 600$ 秒間の条件で行う。

この方法によれば、容易に、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアの内部に空隙を残しつつ、その口をふさぐことができる。

封孔方法にはそのほかにも、溶液による浸せき処理、スプレー処理、コーティング処理、蒸着処理、スパッタリング、イオンプレーティング、溶射、鍍金等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0103】

具体的処理方法として、例えば、特開昭60-149491号公報に記載されている、少なくとも1個のアミノ基と、カルボキシル基およびその塩の基ならびにスルホ基およびその塩の基からなる群から選ばれた少なくとも1個の基とを有する化合物からなる層、特開昭60-232998号公報に記載されている、少なくとも1個のアミノ基と少なくとも1個のヒドロキシ基を有する化合物およびその塩から選ばれた化合物からなる層、特開昭62-19494号公報に記載されているリン酸塩を含む層、特開昭59-101651号公報に記載されているスルホ基を有するモノマー単位の少なくとも1種を繰り返し単位として分子中に有する高分子化合物からなる層等をコーティングによって設ける方法が挙げられる。

【0104】

また、カルボキシメチルセルロース；デキストリン；アラビアガム；2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類；置換基を有していても

よいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸、エチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸；置換基を有していてもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸、グリセロリン酸等の有機リン酸エステル；置換基を有していてもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸、グリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸；グリシン、 β -アラニン等のアミノ酸類；トリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれる化合物の層を設ける方法も挙げられる。

【0105】

封孔処理には、不飽和基を有するシランカップリング剤を塗設処理してもよい。シランカップリング剤としては、例えば、N-3-(アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、3-(N-アリルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、アリルジメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-ブテニルトリエトキシシラン、2-(クロロメチル)アリルトリメトキシシラン、メタクリルアミドプロピルトリエトキシシラン、N-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、(メタクリロキシメチル)ジメチルエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリス(メトキシエトキシ)シラン、メトキシジメチルビニルシラン、1-メトキシ-3-(トリメチルシロキシ)ブタジエン、スチリルエチルトリメトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)-プロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキ

シシラン、ビニルメチルジメトキシシシラン、O-（ビニロキシエチル）-N-（トリエトキシシリルプロピル）ウレタン、ビニルトリエトキシシシラン、ビニルトリメトキシシシラン、ビニルトリセブトキシシシラン、ビニルトリイソプロポキシシシラン、ビニルトリフェノキシシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、ジアリルアミノプロピルメトキシシシランが挙げられる。中でも、不飽和基の反応性が速いメタクリロイル基、アクリロイル基を有するシランカップリング剤が好ましい。

【0106】

そのほかにも、特開平5-50779号公報に記載されているゾルゲルコーティング処理、特開平5-246171号公報に記載されているホスホン酸類のコーティング処理、特開平6-234284号公報、特開平6-191173号公報および特開平6-230563号公報に記載されているバックコート用素材をコーティングにより処理する方法、特開平6-262872号公報に記載されているホスホン酸類の処理、特開平6-297875号公報に記載されているコーティング処理、特開平10-109480号公報に記載されている陽極酸化処理する方法、特願平10-252078号明細書（特開2000-81704号公報）および特願平10-253411号明細書（特開2000-89466号公報）に記載されている浸せき処理方法等が挙げられ、いずれの方法を用いてもよい。

【0107】

<親水性表面処理>

本発明においては、上述したようにして親水性皮膜を設けて得られた本発明のアルミニウム支持体を、更に1種以上の親水性化合物を含有する水溶液へ浸せきすることにより、親水性表面処理を行ってもよい。親水性化合物としては、例えば、ポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を有する化合物、糖類化合物、ケイ酸塩化合物が好適に挙げられる。

【0108】

スルホン酸基を有する化合物には、芳香族スルホン酸、そのホルムアルデヒド縮合物、それらの誘導体、およびそれらの塩が含まれる。

芳香族スルホン酸としては、例えば、フェノールスルホン酸、カテコールスルホン酸、レゾルシノールスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、リグニンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アセナフテン-5-スルホン酸、フェナントレン-2-スルホン酸、ベンズアルデヒド-2（または3）-スルホン酸、ベンズアルデヒド-2，4（または3，5）-ジスルホン酸、オキシベンジルスルホン酸類、スルホ安息香酸、スルファニル酸、ナフチオン酸、タウリンが挙げられる。中でも、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、リグニンスルホン酸が好ましい。また、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、リグニンスルホン酸のホルムアルデヒド縮合物も好ましい。

更に、これらは、スルホン酸塩として使用してもよい。例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩が挙げられる。中でも、ナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。

スルホン酸基を有する化合物を含有する水溶液のpHは、4～6.5であるのが好ましく、硫酸、水酸化ナトリウム、アンモニア等を用いて上記pH範囲に調整することができる。

【0109】

糖類化合物には、単糖類およびその糖アルコール、オリゴ糖類、多糖類、ならびに、配糖体が含まれる。

単糖類およびその糖アルコールとしては、例えば、グリセロール等のトリオース類およびその糖アルコール類；トレオース、エリトリトール等のテトロースおよびその糖アルコール類；アラビノース、アラビトール等のペントースおよびその糖アルコール類；グルコース、ソルビトール等のヘキソースおよびその糖アルコール類；D-グリセロール-D-ガラクトヘプトース、D-グリセロール-D-ガラクトヘプチトール等のヘプトースおよびその糖アルコール類；D-エリトロール-D-ガラクトオクチトール等のオクトースおよびその糖アルコール類；D-エリトロール-L-グルコーノヌロース等のノノースおよびその糖アルコール類が挙げられる。

オリゴ糖類としては、例えば、サッカロース、トレハロース、ラクトース等の二糖類；ラフィノース等の三糖類が挙げられる。

多糖類としては、例えば、アミロース、アラビナン、シクロデキストリン、アルギン酸セルロースが挙げられる。

【0110】

本発明において、「配糖体」とは、糖部分と非糖部分がエーテル結合等を介して結合している化合物をいう。

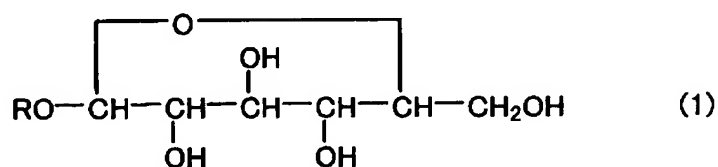
配糖体は非糖部分により分類することができる。例えば、アルキル配糖体、フェノール配糖体、クマリン配糖体、オキシクマリン配糖体、フラボノイド配糖体、アントラキノン配糖体、トリテルペン配糖体、ステロイド配糖体、からし油配糖体が挙げられる。

糖部分としては、上述した単糖類およびその糖アルコール；オリゴ糖類；多糖類が挙げられる。中でも、単糖類、オリゴ糖類が好ましく、単糖類、二糖類がより好ましい。

好ましい配糖体の例として、下記式（1）で表される化合物が挙げられる。

【0111】

【化1】



【0112】

上記式（1）中、Rは、炭素原子数1～20の直鎖のまたは分枝を有する、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

炭素原子数1～20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基が挙げられ、これらは直鎖であっても、分枝を有していてもよく、また、環状アルキル基であってもよい。

炭素原子数1～20のアルケニル基としては、例えば、アリル基、2-ブテニル基が挙げられ、これらは直鎖であっても、分枝を有していてもよく、また、環

状アルケニル基であってもよい。

炭素原子数 1 ～ 2 0 のアルキニル基としては、例えば、1 - ペンチニル基が挙げられ、これらは直鎖であっても、分枝を有していてもよく、また、環状アルキニル基であってもよい。

【 0 1 1 3 】

上記式 (1) で表される具体的な化合物としては、例えば、メチルグルコシド、エチルグルコシド、プロピルグルコシド、イソプロピルグルコシド、ブチルグルコシド、イソブチルグルコシド、*n* - ヘキシルグルコシド、オクチルグルコシド、カプリルグルコシド、デシルグルコシド、2 - エチルヘキシルグルコシド、2 - ペンチルノニルグルコシド、2 - ヘキシルデシルグルコシド、ラウリルグルコシド、ミリスチルグルコシド、ステアリルグルコシド、シクロヘキシルグルコシド、2 - ブチニルグルコシドが挙げられる。これらの化合物は、配糖体の一種であるグルコシドで、ブドウ糖のヘミアセタールヒドロキシル基が他の化合物をエーテル状に結合したものであり、例えば、グルコースとアルコール類とを反応させる公知の方法により得ることができる。これらのアルキルグルコシドの一部は、ドイツ H e n k e l 社により商品名グルコポン (G L U C O P O N) として市販されており、本発明ではそれを用いることができる。

【 0 1 1 4 】

好ましい配糖体の別の例としては、サポニン類、ルチントリハイドレート、ヘスペリジンメチルカルコン、ヘスペリジン、ナリジンハイドレート、フェノール - β - D - グルコピラノシド、サリシン、3', 5, 7 - メトキシー - 7 - ルチノシドが挙げられる。

【 0 1 1 5 】

糖類化合物を含有する水溶液の pH は、8 ～ 1 1 であるのが好ましく、水酸化カリウム、硫酸、炭酸、炭酸ナトリウム、リン酸、リン酸ナトリウム等を用いて上記 pH 範囲に調整することができる。

【 0 1 1 6 】

ポリビニルホスホン酸の水溶液は、濃度が 0 . 1 ～ 5 質量 % であるのが好ましく、0 . 2 ～ 2 . 5 % であるのがより好ましい。浸せき温度は 1 0 ～ 7 0 ° C であ

るのが好ましく、30～60℃であるのがより好ましい。浸せき時間は1～20秒であるのが好ましい。

また、スルホン酸基を有する化合物の水溶液は、濃度が0.02～0.2質量%であるのが好ましい。浸せき温度は60～100℃であるのが好ましい。浸せき時間は1～300秒であるのが好ましく、10～100秒であるのがより好ましい。

更に、糖類化合物の水溶液は、濃度が0.5～10質量%であるのが好ましい。浸せき温度は40～70℃であるのが好ましい。浸せき時間は2～300秒であるのが好ましく、5～30秒であるのがより好ましい。

【0117】

本発明では、親水性化合物を含有する水溶液として、上述したような有機化合物の水溶液のほかに、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液、フッ化ジルコニウムカリウム ($K_2 ZrF_6$) 水溶液、リン酸塩／無機フッ素化合物を含む水溶液等の無機化合物水溶液も好適に用いられる。

【0118】

アルカリ金属ケイ酸塩水溶液処理は、好ましくは濃度が0.01～30質量%、より好ましくは0.1～10質量%であり、25℃でのpHが好ましくは10～13であるアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に、支持体を、好ましくは10～100℃、より好ましくは20～80℃で、好ましくは0.5～40秒間、より好ましくは1～20秒間浸せきすることにより行う。

【0119】

本発明に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩は、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムが挙げられる。中でも、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムが好ましい。

アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液は、pHを高くするために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の水酸化物を適量含有してもよい。中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。

また、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液は、アルカリ土類金属塩または4族（第IVB族）金属塩を含有してもよい。アルカリ土類金属塩としては、例えば、硝

酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウム等の硝酸塩；硫酸塩；塩酸塩；リン酸塩；酢酸塩；シュウ酸塩；ホウ酸塩等の水溶性塩が挙げられる。4 族（第 I V B 族）金属塩としては、例えば、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムが挙げられる。これらのアルカリ土類金属塩および 4 族（第 I V B 族）金属塩は、単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

【 0 1 2 0 】

アルカリ金属ケイ酸塩処理によって吸着する S i 量は蛍光 X 線分析装置により測定され、その吸着量は約 $0.1 \sim 15.0 \text{ mg/m}^2$ であるのが好ましい。

このアルカリ金属ケイ酸塩処理により、アルミニウム支持体表面のアルカリ現像液に対する耐溶解性向上効果が得られ、アルミニウム成分の現像液中への溶出が抑制されて、現像液の疲労に起因する現像カスの発生を低減することができる。

【 0 1 2 1 】

フッ化ジルコニウムカリウム水溶液処理は、好ましくは濃度が $0.1 \sim 10$ 質量%、より好ましくは $0.5 \sim 2$ 質量%のフッ化ジルコニウムカリウムの水溶液に、支持体を、好ましくは $30 \sim 80^\circ\text{C}$ で、好ましくは $60 \sim 180$ 秒間浸せきすることにより行う。

【 0 1 2 2 】

リン酸塩／無機フッ素化合物処理は、好ましくはリン酸塩化合物濃度が $5 \sim 20$ 質量%、無機フッ素化合物濃度が $0.01 \sim 1$ 質量%であり、好ましくは p H が $3 \sim 5$ の水溶液に、支持体を、好ましくは $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $40 \sim 80^\circ\text{C}$ で、好ましくは $2 \sim 300$ 秒間、より好ましくは $5 \sim 30$ 秒間浸せきすることにより行う。

【 0 1 2 3 】

本発明に用いられるリン酸塩としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属のリン酸塩が挙げられる。

具体的には、例えば、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム

、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸一アンモニウム、リン酸一カリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸カルシウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸第一鉄、リン酸第二鉄、リン酸二水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸鉛、リン酸二アンモニウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸リチウム、リンタンゲステン酸、リンタンゲステン酸アンモニウム、リンタンゲステン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸ナトリウム；亜リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムが挙げられる。中でも、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウムが好ましい。

【 0 1 2 4 】

また、本発明に用いられる無機フッ素化合物としては、金属フッ化物が好適に挙げられる。

具体的には、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、ヘキサフルオロジルコニウムナトリウム、ヘキサフルオロジルコニウムカリウム、ヘキサフルオロチタン酸ナトリウム、ヘキサフルオロチタン酸カリウム、ヘキサフルオロジルコニウム水素酸、ヘキサフルオロチタン水素酸、ヘキサフルオロジルコニウムアンモニウム、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム、ヘキサフルオロケイ酸、フッ化ニッケル、フッ化鉄、フッ化リン酸、フッ化リン酸アンモニウムが挙げられる。

【 0 1 2 5 】

リン酸塩／無機フッ素化合物処理に用いられる水溶液は、リン酸塩および無機フッ素化合物をそれぞれ 1 種または 2 種以上含有することができる。

【 0 1 2 6 】

支持体は、これらの親水性化合物を含有する水溶液へ浸せきした後には、水等によって洗浄され、乾燥される。

【 0 1 2 7 】

上述した封孔処理や親水性表面処理により、陽極酸化処理後のポアワイド処理

により向上した感度と引き替えに発生するインキ払い性劣化等の印刷汚れの問題が解消される。即ち、ポア径が拡大したことにより、印刷時、特に印刷機が停止し、平版印刷版が印刷機上で放置された後の印刷再スタート時に、インキが取れにくくなる現象（インキ払い性劣化）が起こりやすくなる問題があるが、封孔処理や親水性表面処理が施されていると、上記問題が軽減される。

【 0 1 2 8 】

< 下塗層 >

本発明においては、このようにして得られた本発明の平版印刷版用支持体上に、感熱層を設ける前に、必要に応じて、例えば、ホウ酸亜鉛等の水溶性金属塩のような無機下塗層や、有機下塗層を設けてもよい。

【 0 1 2 9 】

有機下塗層に用いられる有機化合物としては、例えば、カルボキシメチルセルロース；デキストリン；アラビアガム；スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体；ポリアクリル酸；2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類；置換基を有していてもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸、エチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸；置換基を有していてもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸、グリセロリン酸等の有機リン酸；置換基を有していてもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸、グリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸；グリシン、 β -アラニン等のアミノ酸類；トリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩；黄色染料が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【 0 1 3 0 】

有機下塗層は、水もしくはメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶媒、またはそれらの混合溶剤に、上記有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布し乾燥することにより設けられる。上記有機化合物を溶解させた溶液の濃度は、0.005～10質量%であるのが好ましい。塗布の方法は、特に限定されず、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布

等のいずれの方法も用いることができる。

有機下塗層の乾燥後の被覆量は、 $2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ であるのが好ましく、 $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であるのがより好ましい。上記範囲であると、耐刷性がより良好になる。

【0131】

<バックコート層>

上述したようにして得られる支持体には、平版印刷版原版としたときに、重ねても感熱層が傷付かないように、裏面（感熱層が設けられない側の面）に、有機高分子化合物からなる被覆層（以下「バックコート層」ともいう。）を必要に応じて設けてもよい。

バックコート層の主成分としては、ガラス転移点が 20°C 以上の、飽和共重合ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂および塩化ビニリデン共重合樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂を用いるのが好ましい。

【0132】

飽和共重合ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸ユニットとジオールユニットとからなる。ジカルボン酸ユニットとしては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラブロムフタル酸、テトラクロルフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、コハク酸、シュウ酸、スベリン酸、セバチン酸、マロン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

【0133】

バックコート層は、更に、着色のための染料や顔料、支持体との密着性を向上させるためのシランカップリング剤、ジアゾニウム塩からなるジアゾ樹脂、有機ホスホン酸、有機リン酸、カチオン性ポリマー、滑り剤として通常用いられるワックス、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、ジメチルシロキサンからなるシリコン化合物、変性ジメチルシロキサン、ポリエチレン粉末等を適宜含有することができる。

【0134】

バックコート層の厚さは、基本的には合紙がなくても、後述する感熱層を傷付けにくい程度であればよく、 $0.01 \sim 8 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。厚さが $0.01 \mu\text{m}$ 未満であると、平版印刷版原版を重ねて取り扱った場合の感熱層の擦れ傷を防ぐことが困難である。また、厚さが $8 \mu\text{m}$ を超えると、印刷中、平版印刷版周辺で用いられる薬品によってバックコート層が膨潤して厚み変動し、印圧が変化して印刷特性を劣化させることがある。

【0135】

バックコート層を支持体の裏面に設ける方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、上記バックコート層用成分を適当な溶媒に溶解し溶液にして塗布し、または、乳化分散液して塗布し、乾燥する方法；あらかじめフィルム状に成形したものを接着剤や熱での支持体に貼り合わせる方法；溶融押出機で溶融皮膜を形成し、支持体に貼り合わせる方法が挙げられる。好適な厚さを確保するうえで最も好ましいのは、バックコート層用成分を適当な溶媒に溶解し溶液にして塗布し、乾燥する方法である。この方法においては、特開昭62-251739号公報に記載されているような有機溶剤を単独でまたは混合して、溶媒として用いることができる。

【0136】

平版印刷版原版の製造においては、裏面のバックコート層と表面の感熱層のどちらを先に支持体上に設けてもよく、また、両者を同時に設けてもよい。

【0137】

〔平版印刷版原版〕

本発明の平版印刷版原版は、上記のようにして得られたアルミニウム支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂および赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する感熱層を設けてなる。

【0138】

＜画像形成層＞

本発明の平版印刷版原版に用いられる画像形成層（記録層、感熱層）は、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂および赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する感熱層であり、2層以上からなる感熱層が好

ましい。アルカリ可溶層と表面難溶化層とを別々に設けることができるため、より大きなディスクリミネーションが得られる。2層以上からなる感熱層としては、例えば、アルカリ易溶性の中間層および加熱によりアルカリ可溶化する感光層を順次設けてなる感熱層および中間層とは別に重層構造をとる感熱層を設けたものが好ましい。以下、アルカリ易溶性の中間層および加熱によりアルカリ可溶化する感熱層について説明する。なお、本発明の平版印刷版原版には、以下に説明する「中間層」および「感熱層」のような2層構成をとるもののほか、1層の感熱層において、アルミニウム支持対側におけるアルカリに対する溶解性が、表面側における溶解性より高くなっているような構成のものが含まれる。

【 0 1 3 9 】

上記感熱層は、アルカリ可溶性樹脂（アルカリ可溶性高分子化合物ともいう）と赤外線吸収染料（光熱変換物質ともいう）とを含有する。

アルカリ可溶性高分子化合物は、高分子中に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体、およびこれらの混合物を包含し、特に、（１）フェノール性ヒドロキシ基（ $-Ar-OH$ ）、（２）スルホンアミド基（ $-SO_2NH-R$ ）のような酸性基を有するものが、アルカリ現像液に対する溶解性の点で好ましい。とりわけ、赤外線レーザ等による露光での画像形成性に優れる点で、フェノール性ヒドロキシ基を有することが好ましい。例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール／クレゾール（*m*-、*p*-および*m*-/*p*-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂；ピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。更に詳しくは特開 2 0 0 1 - 3 0 5 7 2 2 号公報の [0 0 2 3] ~ [0 0 4 2] に記載されている高分子が好ましく用いられる。

【 0 1 4 0 】

光熱変換物質は、露光エネルギーを熱に変換して感熱層の露光部領域の相互作用解除を効率よく行うことを可能とする。記録感度の観点から、波長 7 0 0 ~ 1 2 0 0 n m の赤外域に光吸収域がある顔料または染料が好ましい。染料としては、具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノ

ン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体（例えば、ニッケルチオレート錯体）等が挙げられる。中でも、シアニン染料が好ましく、例えば、特開 2 0 0 1 - 3 0 5 7 2 2 号公報の一般式（I）で示されたシアニン染料が挙げられる。

【 0 1 4 1 】

上記感熱層に用いられる中間層としては、特開 2 0 0 0 - 1 0 5 4 6 2 号公報に記載されている、酸基を有する構成成分とオニウム基を有する構成成分とを有する高分子化合物を含有する中間層が挙げられる。

【 0 1 4 2 】

上記感熱層に用いられる組成物には、特開平 7 - 9 2 6 6 0 号公報の [0 0 2 4] ~ [0 0 2 7] に記載されている感度調節剤、焼出剤、染料等の化合物や同公報の [0 0 3 1] に記載されているような塗布性を良化するための界面活性剤を加えることが好ましい。詳しくは特開 2 0 0 1 - 3 0 5 7 2 2 号公報の [0 0 5 3] ~ [0 0 5 9] に記載されている化合物が好ましい。

上記感熱層は単層であってもよいし、特開平 1 1 - 2 1 8 9 1 4 号公報に記載されているような 2 層構造であるのが好ましい。

上記感熱層と支持体との間には、下塗層を設けることが好ましい。下塗層に含有される成分としては特開 2 0 0 1 - 3 0 5 7 2 2 号公報の [0 0 6 8] に記載されている種々の有機化合物が挙げられる。

【 0 1 4 3 】

< 塗布方法 >

上記画像記録層形成液を上記平版印刷版用支持体の粗面化面に塗布する方法としては、コーティングロッドを用いる方法、エクストルージョン型コーターを用いる方法、スライドビードコーターを用いる方法等、従来公知の方法が使用でき、また公知の条件に従って行うことができる。

【 0 1 4 4 】

上記画像記録層形成液を塗布後のアルミニウム板を乾燥する装置としては、特開平 6 - 6 3 4 8 7 号公報に記載の、乾燥装置内にパスロールを配置し、上記パ

スロールで搬送しつつ乾燥するアーチ型ドライヤー、上下からノズルによりエアーを供給し、ウェブを浮上させながら乾燥するエアードライヤー、高温に加熱された媒体からの輻射熱で乾燥する輻射熱ドライヤー、およびローラを加熱し、上記ローラとの接触による伝導伝熱により乾燥するローラドライヤー等がある。

【 0 1 4 5 】

[平版印刷版]

本発明の平版印刷版原版は、画像記録層に応じた種々の処理方法により、平版印刷版とされる。

一般には、像露光を行う。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプが挙げられる。レーザビームとしては、例えば、ヘリウム・ネオンレーザ（He-Neレーザ）、アルゴンレーザ、クリプトンレーザ、ヘリウム・カドミウムレーザ、KrFエキシマーレーザ、半導体レーザ、YAGレーザ、YAG-SHGレーザが挙げられる。

上記露光の後、現像液を用いて現像して平版印刷版を得るのが好ましい。平版印刷版原版に用いられる好ましい現像液は、アルカリ現像液であれば特に限定されないが、有機溶剤を実質的に含有しないアルカリ性の水溶液が好ましい。また、アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有しない現像液を用いて現像することもできる。アルカリ金属ケイ酸塩を実質的に含有しない現像液を用いて現像する方法については、特開平11-109637号公報に詳細に記載されており、該公報に記載されている内容を用いることができる。また、平版印刷版原版をアルカリ金属ケイ酸塩を含有する現像液を用いて現像することもできる。

【 0 1 4 6 】

【実施例】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【 0 1 4 7 】

<実施例1～9および比較例1～5>

1. 平版印刷版用支持体（アルミニウム支持体）の製造

＜アルミニウム板＞

S i : 0 . 0 6 質量%、F e : 0 . 3 0 質量%、C u : 0 . 0 0 1 質量%、M n : 0 . 0 0 1 質量%、M g : 0 . 0 0 1 質量%、Z n : 0 . 0 0 1 質量%、T i : 0 . 0 3 質量%を含有し、残部はA l と不可避不純物のアルミニウム合金を用いて溶湯を調製し、溶湯処理およびろ過を行った上で、厚さ500mm、幅1200mmの鋳塊をDC鋳造法で作成した。表面を平均10mmの厚さで面削機により削り取った後、550℃で、約5時間均熱保持し、温度400℃に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ2.7mmの圧延板とした。更に、連続焼鈍機を用いて熱処理を500℃で行った後、冷間圧延で、厚さ0.24mmに仕上げ、J I S 1050材のアルミニウム板を得た。このアルミニウム板を幅1030mmに調整した。

【0148】

得られたアルミニウム板に、下記に示す粗面化処理方法および親水性皮膜形成方法を第1表に示す組み合わせで、順次施し、実施例1～9および比較例1～5のアルミニウム支持体を得た。

【0149】

【表 1】

第 1 表

	粗 面 化 処理方法	親水性皮膜 形 成 方 法
実施例 1	A	a
実施例 2	B	a
実施例 3	C	a
実施例 4	D	a
実施例 5	E	a
実施例 6	F	a
実施例 7	G	a
実施例 8	A	b
実施例 9	A	c
比較例 1	A	d
比較例 2	A	e
比較例 3	H	a
比較例 4	I	a
比較例 5	J	a

【0150】

＜粗面化処理方法＞

粗面化処理方法 A

以下の（１）～（９）の各種処理を連続的に行った。

なお、各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行った。

【0151】

（１）機械的粗面化処理

比重 1.12 のパミス（研磨剤、平均粒径 $25\mu\text{m}$ ）と水との懸濁液を研磨スラリー液として、スプレー管によってアルミニウム板の表面に供給しながら、ナイロンブラシが回転するブラシローラを用いて機械的粗面化処理を行った。

使用したナイロンブラシの材質は 6,10-ナイロンであり、毛長は 50mm であり、毛の直径は 0.30mm であった。このナイロンブラシは $\phi 300\text{mm}$ のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛されたものである。



また、ブラシローラには、ナイロンブラシが3本使用されており、ブラシ下部に備えられた2本の支持ローラ（ $\phi 200\text{ mm}$ ）間の距離は 300 mm であった。

上記ブラシローラは、ブラシを回転させる駆動モータの負荷を、ナイロンブラシがアルミニウム板に押さえつけられる前の負荷に対して管理し、粗面化後のアルミニウム板の平均算術粗さ（ R_a ）が $0.45\text{ }\mu\text{ m}$ （以下、「 R_a 」という。）になるように押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。その後、水洗を行った。

また、研磨剤の濃度は、あらかじめ研磨剤濃度と温度と比重との関係から作成したテーブルを参照し、温度および比重から研磨剤濃度を求め、フィードバック制御によって水と研磨剤とを添加し、上記研磨剤の濃度を一定に保った。また、研磨剤が粉碎して粒度が小さくなると粗面化されたアルミニウム板の表面形状が変化するので、サイクロンによって粒度の小さな研磨剤は系外に逐次排出した。研磨剤の粒径は $1\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲であった。

【0152】

（2）アルカリエッチング処理

NaOH 27質量%およびアルミニウムイオン6.5質量%を含有する液温 70°C の水溶液をスプレー管によってアルミニウム板に吹き付けて、アルカリエッチング処理を行った。アルミニウム板の、後に電気化学的粗面化処理を行う面の溶解量は 10 g/m^2 であり、その裏面の溶解量は 2 g/m^2 であった。

アルカリエッチング処理に用いたエッチング液の濃度は、あらかじめ NaOH 濃度と、アルミニウムイオン濃度と、温度と、比重と、液の導電率との関係から作成したテーブルを参照し、温度、比重、および導電率からエッチング液濃度を求め、フィードバック制御によって水と48質量% NaOH 水溶液とを添加することにより一定に保った。その後、水洗を行った。

【0153】

（3）デスマット処理

液温 35°C の硝酸水溶液をスプレーを用いてアルミニウム板に吹き付けて、10秒間デスマット処理を行った。硝酸水溶液は、次の工程で用いる電解装置から

のオーバーフロー廃液を使用した。ついで、デスマット処理液を吹き付けるスプレー管を数カ所設置して、次の工程までアルミニウム板の表面が乾かないようにした。

【0154】

(4) 電気化学的粗面化处理

図1に示した台形波の交流電流と図2に示した電解装置2槽とを用いて連続的に電気化学的粗面化处理を行った。酸性水溶液としては、硝酸9.5g/Lの硝酸水溶液（アルミニウムイオン5.0g/Lおよびアンモニウムイオン0.07g/Lを含む。）を用いた。液温は50℃であった。また、交流電流は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p および t_p' が0.8msecであり、カーボン電極を対極とした。交流電流のピーク時の電流密度は、アルミニウム板が陽極時および陰極時ともに50A/dm²であった。更に、dutyは0.50、周波数は60Hzおよび陽極時の電気量の総和は160C/dm²であった。その後、スプレーによって水洗を行った。

硝酸水溶液の濃度コントロールは、67質量%の硝酸原液と水とを、通電量に比例して添加し、硝酸と水との添加容積と同量の酸性水溶液（硝酸水溶液）を逐次電解装置からオーバーフローさせて電解装置系外に排出して行った。また、これとともに、あらかじめ硝酸濃度とアルミニウムイオン濃度と温度と液の導電率と液の超音波伝搬速度との関係から作成したテーブルを参照し、硝酸水溶液の温度、導電率、超音波伝搬速度から該硝酸水溶液の濃度を求め、硝酸原液と水との添加量を逐次調整する制御を行って濃度を一定に保った。

【0155】

(5) アルカリエッチング処理

NaOH26質量%およびアルミニウムイオン6.5質量%を含有する液温45℃の水溶液を、アルミニウム板にスプレーを用いて吹き付けて、アルカリエッチング処理を行った。アルミニウム板の溶解量は1.0g/m²であった。エッチング液の濃度はあらかじめNaOH濃度とアルミニウムイオン濃度と温度と比重と液の導電率との関係から作成したテーブルを参照し、温度、比重および導電率からエッチング液濃度を求め、フィードバック制御によって水と48質量%N

a O H 水溶液とを添加して、一定に保った。その後、水洗を行った。

【 0 1 5 6 】

(6) 酸性エッチング処理

硫酸（硫酸濃度 300 g/L 、アルミニウムイオン濃度 15 g/L ）を酸性エッチング液とし、これをスプレー管から 80°C で 8 秒間アルミニウム板に吹き付けて、酸性エッチング処理を行った。酸性エッチング液の濃度は、あらかじめ硫酸濃度とアルミニウムイオン濃度と温度と比重と液の導電率との関係から作成したテーブルを参照して、温度、比重および導電率から酸性エッチング液濃度を求め、フィードバック制御によって水と 50 質量%硫酸とを添加して、一定に保った。その後、水洗を行った。

【 0 1 5 7 】

(7) 電気化学的粗面化処理

図 1 に示した台形波の交流電流と図 2 に示した電解装置 2 槽とを用いて連続的に電気化学的粗面化処理を行った。酸性水溶液としては、塩酸 5.0 g/L （アルミニウムイオン 4.5 g/L を含む。）を用いた。液温は 35°C であった。また、交流電流は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 t_p および t_p' が 1 msec であり、カーボン電極を対極とした。交流電流のピーク時の電流密度は、アルミニウム板が陽極時および陰極時ともに 25 A/dm^2 であった。更に、交流電流の陰極時電気量 (Q_C) と陽極時電気量 (Q_A) との比 (Q_C / Q_A) は 0.95、duty は 0.50、周波数は 60 Hz および陽極時の電気量の総和は 50 C/dm^2 であった。その後、スプレーによって水洗を行った。

塩酸水溶液の濃度コントロールは、30 質量%の塩酸原液と水とを、通電量に比例して添加し、塩酸と水との添加容積と同量の酸性水溶液（硝酸水溶液）を逐次電解装置からオーバーフローさせて電解装置系外に排出して行った。また、これとともに、あらかじめ塩酸濃度とアルミニウムイオン濃度と温度と液の導電率と液の超音波伝搬速度との関係から作成したテーブルを参照し、塩酸水溶液の温度、導電率、超音波伝搬速度から該塩酸水溶液の濃度を求め、塩酸原液と水との添加量を逐次調整する制御を行って濃度を一定に保った。

【 0 1 5 8 】

(8) アルカリエッチング処理

NaOH 5 質量% およびアルミニウムイオン 0.5 質量% を含有する液温 35℃ の水溶液を、アルミニウム板にスプレーを用いて吹き付けて、アルカリエッチング処理を行った。アルミニウム板の溶解量は 0.15 g/m^2 であった。エッチング液の濃度はあらかじめ NaOH 濃度とアルミニウムイオン濃度と温度と比重と液の導電率との関係から作成したテーブルを参照し、温度、比重および導電率からエッチング液濃度を求め、フィードバック制御によって水と 48 質量% NaOH 水溶液とを添加して、一定に保った。その後、水洗を行った。

【0159】

(9) 酸性エッチング処理

硫酸（硫酸濃度 300 g/L 、アルミニウムイオン濃度 15 g/L ）を酸性エッチング液とし、これをスプレー管から 80℃ で 8 秒間アルミニウム板に吹き付けて、酸性エッチング処理を行った。酸性エッチング液の濃度は、あらかじめ硫酸濃度とアルミニウムイオン濃度と温度と比重と液の導電率との関係から作成したテーブルを参照して、温度、比重および導電率から酸性エッチング液濃度を求め、フィードバック制御によって水と 50 質量% 硫酸とを添加して、一定に保った。その後、水洗を行った。

【0160】

粗面化処理方法 B

上記 (1) において、研磨剤の平均粒径を $50 \mu\text{m}$ 、ナイロンブラシの毛の直径を 0.57 mm 、ナイロンブラシを 5 本（ブラシ下部に備えられた 2 本の支持ローラ（ $\phi 200 \text{ mm}$ ）間の距離は 300 mm ）とし、Ra を $0.58 \mu\text{m}$ とした以外は、粗面化処理方法 A と同様に行った。

【0161】

粗面化処理方法 C

上記 (1) において、ナイロンブラシの毛の直径を 0.25 mm 、研磨剤パミスの平均粒径を $10 \mu\text{m}$ とし、Ra を $0.35 \mu\text{m}$ とした以外は、粗面化処理方法 A と同様に行った。

【0162】

粗面化処理方法D

上記アルミニウム板において、Cuの含有量を0.02質量%とした以外は上記と同様にアルミニウム板を製造し、該アルミニウム板を用い、上記(4)の硝酸水溶液の液温を35℃、陽極時の電気量の総和を230C/dm²とした以外は、粗面化処理方法Aと同様に行った。

【0163】

粗面化処理方法E

上記(5)において、アルミニウム板の溶解量を0.3g/m²とした以外は粗面化処理方法Aと同様に行った。

【0164】

粗面化処理方法F

上記(8)において、アルミニウム板の溶解量を0.05g/m²とした以外は粗面化処理方法Aと同様に行った。

【0165】

粗面化処理方法G

上記(8)において、アルミニウム板の溶解量を0.5g/m²とした以外は、粗面化処理方法Aと同様に行った。

【0166】

粗面化処理方法H

上記(7)～(9)を行わなかった以外は、粗面化処理方法Aと同様に行った。

【0167】

粗面化処理方法I

上記(1)を行わなかった以外は、粗面化処理方法Aと同様に行った。

【0168】

粗面化処理方法J

上記(4)～(6)を行わなかった以外は、粗面化処理方法Aと同様に行った。

【0169】

<親水性皮膜形成方法>

親水性皮膜形成方法 a

上記粗面化処理に続いて、下記の親水性皮膜形成方法を順次行い親水性皮膜を設けてアルミニウム支持体を得た。

【0170】

(10) 陽極酸化処理

シュウ酸濃度 50 g/L の水溶液（アルミニウムイオン 0.5 質量%を含む。）を、温度 30℃、陽極酸化時間 150 秒の条件でアルミニウム板の陽極酸化処理を行い、陽極酸化皮膜を形成した。陽極酸化処理液の濃度は、あらかじめシュウ酸濃度とアルミニウムイオン濃度と温度と比重と液の導電率との関係から作成したテーブルを参照して、温度、比重および導電率から液濃度を求め、フィードバック制御によって水とシュウ酸とを添加して、一定に保った。その後、スプレーによって水洗を行った。

【0171】

(11) ポアワイド処理

陽極酸化処理後のアルミニウム板を pH 13 の NaOH 水溶液に 50℃で 1 分間浸せきして、ポアワイド処理を行った。

【0172】

(12) 封孔処理

コロイダルシリカ（日産化学工業（株）社製、スノーテックス ST-N、粒径約 20 nm）1 質量%水溶液に 70℃で 14 秒間浸せきしてから水洗した。

【0173】

(13) 親水性表面処理

3 号ケイ酸ナトリウム濃度 2.5 質量%の水溶液で 70℃で 12 秒間処理して、親水性表面処理を行った。

その後、水洗し、乾燥してアルミニウム支持体を得た。

【0174】

親水性皮膜形成方法 b

上記（11）において浸せき時間を 120 秒とした以外は、親水性皮膜形成方

法 a と同様の処理を行った。

【 0 1 7 5 】

親水性皮膜形成方法 c

上記親水性皮膜形成方法 a の (1 0) 陽極酸化処理の代わりに以下の処理を行った。

硫酸濃度 1 7 0 g / L (アルミニウムイオン 0 . 5 質量 % を含む。) 、電流密度 5 A / d m ² 、温度 3 0 ℃、7 0 秒の条件でアルミニウム板の陽極酸化処理を行い水洗した。次に p H 1 3、液温 3 0 ℃の水酸化ナトリウム水溶液に 3 0 秒間浸せきしてから、水洗した。

ついで、上記親水性皮膜形成方法 a の (1 2) および (1 3) の処理を行った。

【 0 1 7 6 】

親水性皮膜形成方法 d

上記 (1 0) において陽極酸化時間を 1 2 0 秒とし、また上記 (1 1) において浸せき時間を 1 8 0 秒として以外は、親水性皮膜形成方法 a と同様の処理を行った。

【 0 1 7 7 】

親水性皮膜形成方法 e

上記親水性皮膜形成方法 c において、水酸化ナトリウム水溶液による処理を行わなかった以外は、親水性皮膜形成方法 c と同様の処理を行った。

【 0 1 7 8 】

2. 皮膜の膜厚方向の熱伝導率の測定

上記で得られたアルミニウム支持体の皮膜の膜厚方向の熱伝導率を、以下の方法により測定した。

初めに、実施例および比較例の各アルミニウム支持体と膜厚のみが異なるアルミニウム支持体を、各実施例および比較例について、それぞれ 2 種類ずつ作成した。つまり、上記親水性皮膜形成方法における陽極酸化時間を、0 . 5 倍、2 倍にし、それ以外は各アルミニウム支持体と同様にして膜厚のみが異なるアルミニウム支持体を作成した。

つぎに、膜厚のみが異なる3種類のアルミニウム支持体を、図3に示した装置での測定に供し、下記式[1]から、皮膜の膜厚方向の熱伝導率を算出した。なお、測定は試料上の異なる5点で行い、その平均値を用いた。

結果を第2表および第3表に示す。

【0179】

【数2】

$$\frac{(T_r - T_b)}{(T_r - T_t)} = \left(\frac{4K_1 r_1}{K_{tf} A_3} \right) t + \left(1 + \left(\frac{4K_1 r_1}{K_2 A_2} \right) t_2 + \left(\frac{K_1 r_1}{K_4 r_1} \right) \right) \quad [1]$$

【0180】

3. AD量（陽極酸化皮膜の単位面積あたりの質量）の測定

アルミニウム支持体をJIS H8688-1998の規定に準じて親水性層（陽極酸化皮膜を含む。）を溶解させ、単位面積あたりの質量を測定した（通称メイソン法）。測定は、20cm×10cmの試験片を5枚用いて行い、その平均値をAD量とした。標準偏差は0.03以下であった。

結果を第2表および第3表に示す。

【0181】

4. 親水性皮膜の厚さ（t）の測定

アルミニウム基板を折り曲げて、折り曲げた際に発生したひび割れ部分の側面（通常破断面）を、超高分解能SEM（日立S-900）を使用して観察した。観察は、12kVという比較的低加速電圧で、導電性を付与する蒸着処理等を施すことなしに、50000倍の倍率で行った。50個所の断面を無作為抽出して得た測定値の平均値を親水性皮膜の厚さ（t）とした。標準偏差誤差は、±10%以下であった。

結果を第2表および第3表に示す。

【0182】

5. 密度の測定

上記3および4で得られたAD量（m）および親水性皮膜の厚さ（t）から、次式により親水性層（陽極酸化皮膜を含む。）の密度（d）を求めた。

$$d [g/cm^3] = m [g/m^2] / t [\mu m]$$

結果を第2表および第3表に示す。

【0183】

6. 空隙率の測定

上記で求めた密度（d）から、次式により親水性層（陽極酸化皮膜を含む。）の空隙率を求めた。

$$\text{空隙率 (\%)} = (1 - (d / 3.98)) \times 100$$

なお、3.98は、日本化学会編「化学便覧」（丸善）による酸化アルミニウムの密度（g/cm³）である。

結果を第2表および第3表に示す。

【0184】

7. Si量の測定

アルミニウム支持体の表面のSi量を蛍光X線分析装置を用いて検量線法により測定した。検量線を作成するための標準試料としては、既知量のSi原子を含むケイ酸ナトリウム水溶液を、アルミニウム基板の上の30mmφの面積内に均一に滴下した後に乾燥させたものを用いた。

Siの蛍光X線分析の条件を以下に示す。

蛍光X線分析装置：理学電機工業社製RIX3000、X線管球：Rh、測定スペクトル：Si-Kα、管電圧：50kV、管電流：50mA、スリット：COARSE、分光結晶：RX4、検出器：FPC、分析面積：30mmφ、ピーク位置（2θ）：144.75deg.、バックグランド（2θ）：140.70deg. および146.85deg.、積算時間：80秒/sample

結果を第2表および第3表に示す。

【0185】

8. 平版印刷版原版の作製

上記で得られた各平版印刷版用支持体に、以下に示す画像記録層を設け、平版印刷版原版とした。

【0186】

上記で得られた各アルミニウム支持体に、下記組成の下塗層および感光層を設

けて平版印刷版原版とした。

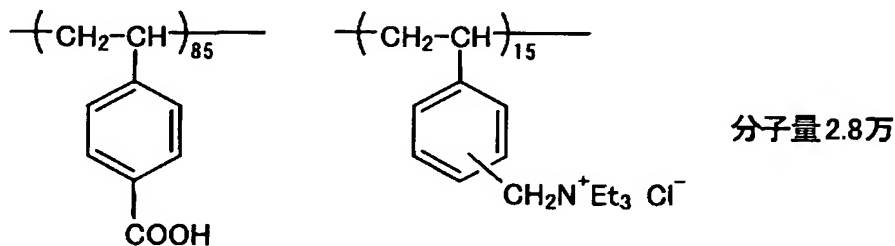
アルミニウム支持体上に、下記組成の下塗液を塗布し、80℃で15秒間乾燥し、塗膜を形成させた。乾燥後の塗膜の被覆量は15 mg/m²であった。

<下塗液組成>

下記高分子化合物	0.3	g
メタノール	100	g
水	1	g

【0187】

【化2】



【0188】

更に、下記組成の感光層塗布液1を調製し、下塗りしたアルミニウム支持体に、この感光層塗布液1をバーコーターを用いて、乾燥後の塗布量（感光層塗布量）が1.0 g/m²になるよう塗布し、乾燥して感光層を形成させ、平版印刷版を得た。

【0189】

<感光層塗布液1組成>

・カプリン酸	0.03	g
・後述する特定の共重合体1	0.75	g
・m, p-クレゾールノボラック（m/p比=6/4、重量平均分子量3,500、未反応クレゾール0.5質量%含有）	0.25	g
・p-トルエンスルホン酸	0.003	g
・テトラヒドロ無水フタル酸	0.03	g
・下記構造式で表されるシアニン染料A	0.017	g
・ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオ		

ンにした染料 0. 0 1 5 g

・フッ素系界面活性剤（メガファック F-1 7 7、大日本インキ化学工業社製）

0. 0 5 g

・ γ -ブチルラクトン 1 0 g

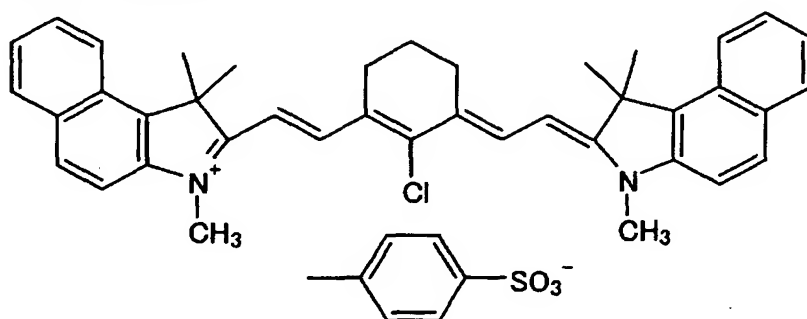
・メチルエチルケトン 1 0 g

・1-メトキシ-2-プロパノール 1 g

【0 1 9 0】

【化 3】

シアニン染料 A



【0 1 9 1】

<特定の共重合体 1>

攪拌機、冷却管および滴下ロートを備えた 5 0 0 m L 容の三つ口フラスコに、メタクリル酸 3 1. 0 g (0. 3 6 m o l)、クロロギ酸エチル 3 9. 1 g (0. 3 6 m o l) およびアセトニトリル 2 0 0 m L を入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン 3 6. 4 g (0. 3 6 m o l) を約 1 時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴を取り去り、室温下で 3 0 分間混合物を攪拌した。

【0 1 9 2】

この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド 5 1. 7 g (0. 3 0 m o l) を加え、油浴にて 7 0 °C に温めながら混合物を 1 時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水 1 L にこの水を攪拌しながら投入し、3 0 分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水 5 0 0 m L でスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することによ

りN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミドの白色固体が得られた(収量46.9g)。

【0193】

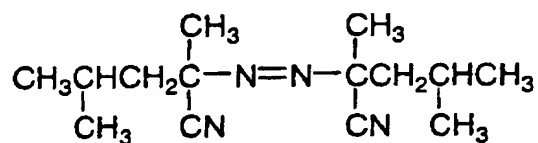
つぎに、攪拌機、冷却管および滴下ロートを備えた20mL容の三つ口フラスコに、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61g(0.0192mol)、メタクリル酸エチル2.94g(0.0258mol)、アクリロニトリル0.80g(0.015mol)およびN,N-ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」(和光純薬社製)0.15gを加え、65℃に保ちながら窒素気流下で、混合物を2時間攪拌した。この反応混合物に更にN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61g、メタクリル酸エチル2.94g、アクリロニトリル0.80g、N,N-ジメチルアセトアミドおよび「V-65」0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、更に、得られた混合物を65℃で2時間攪拌した。反応終了後、メタノール40gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2Lにこの水を攪拌しながら投入し、30分混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15gの白色固体の特定の共重合体1を得た。

得られた特定の共重合体1の重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したところ、53,000(ポリスチレン標準)であった。

【0194】

V-65

【化4】



【0195】

得られた平版印刷版原版について、以下の各測定および各試験を行い、その結果を第2表および第3表に示した。

【 0 1 9 6 】

9. 中波構造の平均開口径

平版印刷版を γ ブチルラクトンで感光層を溶解除去して支持体を露出した後、SEMを用いて支持体の表面を真上から倍率2000倍で撮影し、得られたSEM写真においてピットの周囲が環状に連なっている中波構造のピット（中波ピット）を50個抽出し、その直径を読み取って開口径とし、平均開口径を算出した。

【 0 1 9 7 】

10. 小波構造の平均開口径

平版印刷版を γ ブチルラクトンで感光層を溶解除去して支持体を露出した後、高分解能SEMを用いて支持体の表面を真上から倍率50000倍で撮影し、得られたSEM写真において小波構造のピット（小波ピット）を50個抽出し、その直径を読み取って開口径とし、平均開口径を算出した。

【 0 1 9 8 】

11. 小波構造の平均開口径に対する平均深さの比の平均

小波構造の平均開口径に対する平均深さの比の平均は、高分解能SEMを用いて支持体の破断面を倍率50000倍で撮影し、得られたSEM写真において開口径0.5 μ m以下の小波ピットを20個抽出し、開口径と深さとを読み取ってそれぞれ平均開口径、平均深さを求め、これらの比を求めて平均値を算出した。

第2表および第3表において、小波構造の平均開口径に対する平均深さの比の平均を「深さ／開口径の比の平均」と表記する。

【 0 1 9 9 】

12. 大波の平均波長

平版印刷版を γ ブチルラクトンで感光層を溶解除去して支持体を露出した後、日本電子製のT-20型走査電子顕微鏡を用いて、表面を倍率2000倍で観察し、各大波の凹凸成分を水平方向とその直角方向を各30点読取りその平均値を平均波長とした。

【 0 2 0 0 】

上記で得られた各平版印刷版原版を以下の露光、現像処理をして平版印刷版と

した。

上記で得られた各平版印刷版原版には、下記の方法で画像露光および現像処理を行い、平版印刷版を得た。

平版印刷版原版を出力 500 mW、波長 830 nm ビーム径 17 μ m (1/e²) の半導体レーザーを装備した CREO 社製 Trennd Setter 3244 を用いて主走査速度 5 m/秒、版面エネルギー量 140 mJ/cm² で像様露光した。

その後、非還元糖と塩基とを組み合わせた D-ソルビット/酸化カリウム K₂O よりなるカリウム塩 5.0 質量% および オルフィン AK-02 (日信化学社製) 0.015 質量% を含有する水溶液 1 L に下記化合物 a を添加したアルカリ現像液を用いて現像処理を行った。現像処理は、上記アルカリ現像液を満たした自動現像機 PS900NP (富士写真フイルム(株)製)を用いて、現像温度 30℃、12 秒の条件で行った。現像処理が終了した後、水洗工程を経て、ガム (FP-2W) 等で処理して、製版が完了した平版印刷版を得た。なお、化合物 a の代わりに、下記化合物 b または c を同じ添加量で添加したアルカリ現像液を用いた場合であっても、同様に現像処理を行うことができた。

<化合物 a ~ c>

化合物 a : C₁₂H₂₅N (CH₂ CH₂ COONa)₂

化合物 b : C₁₂H₂₅O (CH₂ CH₂ O)₇ H

化合物 c : (C₆ H₁₃)₂ CHO (CH₂ CH₂ O)₂₀ H

【0201】

13. 平版印刷版の感度の評価

上記のようにして得られた平版印刷版を CREO 社製 Trennd Setter 3244 を用いて版面エネルギー量を、露光出力を変えて露光した後、下記に示す現像方法により現像処理を行い、残膜量が急激に増える直前の、即ち、画像形成可能な最小のレーザー光の版面エネルギーを感度の指標とした。

現像方法：富士フイルム製 PS 版用現像液 DT-1 (Si を含まない現像液) を、自動現像機 900NP を用いて標準使用条件で現像処理を行った。

【0202】

1 4 . 耐汚れ性評価

C R E O 社製 T r e n n d S e t t e r 3 2 4 4 を用いて版面エネルギー量 140 mJ/cm^2 で像様露光し、その後、上記 1 2 と同様の現像方法で現像した。三菱ダイヤ型 F 2 印刷機を用いて、D I C G E O S 紅 (s) にて印刷し 1 万枚印刷した後でのブランケットの汚れを目視で評価した。汚れの少ない方から順に、◎、○◎、○、△、×の 5 段階で評価した。

【 0 2 0 3 】

1 5 . 耐刷性評価

汚れ評価と同様に印刷した後、小森コーポレーションのリスロン印刷機にて印刷を行った。インキは D I C G E O S 墨 (N) を使用した。印刷物上でベタ部分の濃度が薄くなり始める印刷枚数をもって耐刷性とした。

【 0 2 0 4 】

【表 2】

第 2 表 (その1)

	大波の 平均波長 (μm)	中波の 平均開口径 (μm)	小波		熱伝導率 (W/mK)	密度 (g/cm ³)	空隙率 (%)	AD量 (g/m ²)	皮膜の厚さ (μm)	Si量 (mg/m ²)
			平均開口径 (μm)	深さ/開口径 の比の平均						
実施例 1	10	1.0	0.2	0.24	0.2	2.00	50	5.0	1.1	7.9
実施例 2	25	1.0	0.2	0.24	0.2	2.00	50	5.0	1.1	7.9
実施例 3	5	1.0	0.2	0.24	0.2	2.00	50	5.0	1.1	7.9
実施例 4	10	2.0	0.2	0.24	0.2	2.00	50	5.0	1.1	6.4
実施例 5	10	0.6	0.2	0.24	0.2	2.00	50	5.0	1.1	6.4
実施例 6	10	1.0	0.05	0.1	0.2	2.00	50	5.0	1.1	8.4
実施例 7	10	1.0	0.5	1.0	0.2	2.00	50	5.0	1.1	6.2
実施例 8	10	1.0	0.2	0.24	0.05	1.05	70	4.2	1.0	12.4
実施例 9	10	1.0	0.2	0.24	0.5	3.15	20	4.0	1.0	4.5

【0205】

【表 3】

第 2 表 (その 2)

	感度 (mJ/cm ²)	耐刷性 (万枚)	耐汚れ性
実施例 1	7 0	1 0	○◎
実施例 2	7 5	9	○
実施例 3	6 5	1 0 . 5	◎
実施例 4	7 0	1 1	◎
実施例 5	7 0	1 0	○◎
実施例 6	7 0	1 0	○
実施例 7	7 0	1 0	◎
実施例 8	5 0	1 0	◎
実施例 9	7 0	1 0	◎

【 0 2 0 6 】

【表 4】

第 3 表 (その1)

	大波の 平均波長 (μm)	中波の 平均開口径 (μm)	小 波		熱伝導率 (W/mK)	密 度 (g/cm^3)	空隙率 (%)	AD量 (g/m^2)	皮膜の厚さ (μm)	Si量 (mg/m^2)
			平均開口径 (μm)	深さ/開口径 の比の平均						
比較例 1	10	1.0	0.2	0.24	0.03	0.80	80	3.5	0.8	17.2
比較例 2	10	1.0	0.2	0.24	0.7	3.5	15	4.3	1.1	4.2
比較例 3	10	1.0	なし	なし	0.2	2.0	50	5.0	1.1	6.8
比較例 4	なし	1.0	0.2	0.24	0.2	2.0	50	5.0	1.1	7.5
比較例 5	10	なし	0.2	0.24	0.2	2.0	50	5.0	1.1	7.0

【0207】

【表 5】

第 3 表 (その 2)

	感度 (mJ/cm ²)	耐刷性 (万枚)	耐汚れ性
比較例 1	5 0	1 0	×
比較例 2	1 2 0	1 0	○
比較例 3	7 0	2	○
比較例 4	7 0	5	○
比較例 5	7 0	5	△

【 0 2 0 8 】

【発明の効果】

本発明の平版印刷版原版は、膜厚方向の熱伝導率が 0. 0 5 ~ 0. 5 W / (m · K) である親水性皮膜を有するので、赤外線レーザーの露光量が低いときや、現像液の液感が低いときでも、現像液に対する溶解性が高くなる。その結果、感度が高く、現像ラチチュードが広く、低露光時にも残膜が少なく、非画像部の汚れが生じにくい。

また、本発明の平版印刷版原版は、特定の平均波長（開口径）を有する構造を重畳した三重構造の砂目形状を有するアルミニウム支持体に、特定の範囲の熱伝導率を有する親水性皮膜を設けた後、特定の感熱層を設けることにより、熱を効率よく画像形成に利用することができ、感度が高く、高耐刷性を示し、非画像部の汚れが生じにくい感熱性の平版印刷版原版である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に好適に用いられる交流を用いた電気化学的粗面化処理に用いる台形波の一例を示す波形図である。

【図 2】 本発明に好適に用いられる電気化学的粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

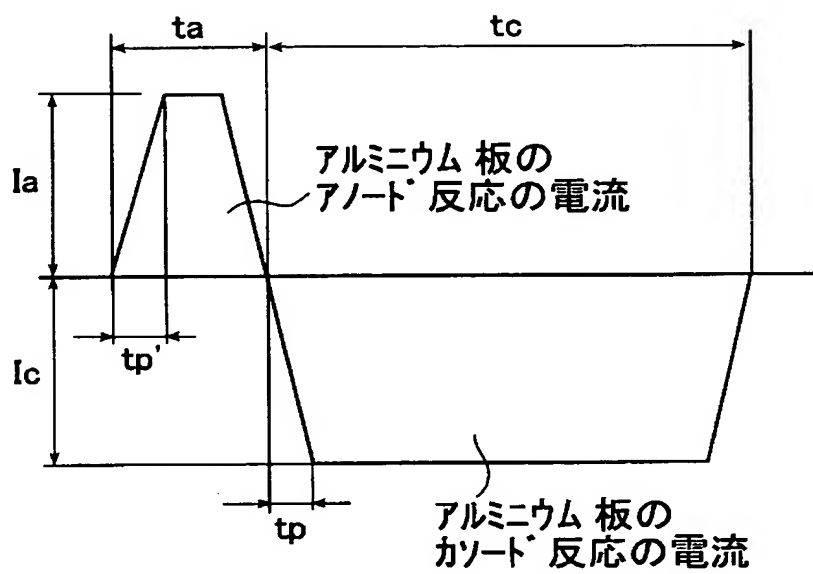
【図 3】 本発明の平版印刷版原版の親水性皮膜の膜厚方向の熱伝導率の測定に用いることができるサーモコンパレータの概略図である。

【符号の説明】

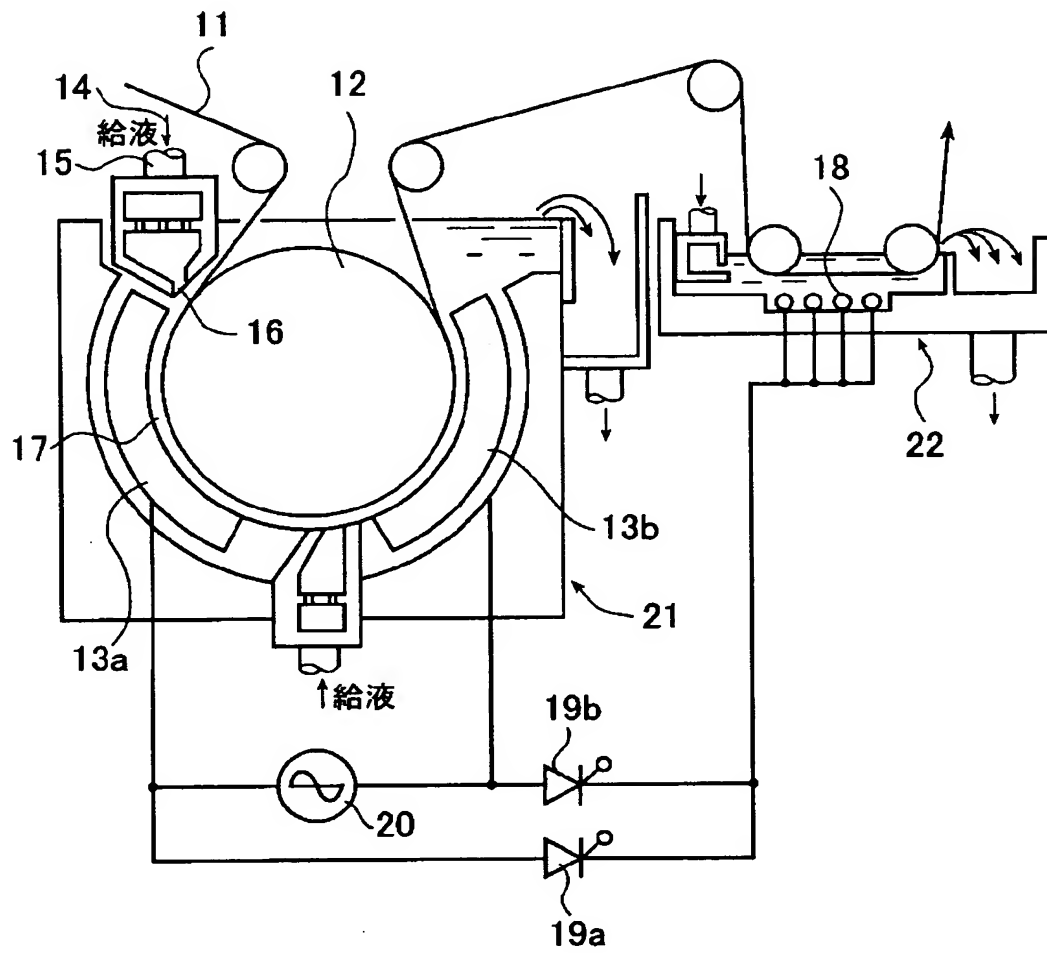
- 1 1 アルミニウム板
- 1 2 ラジアルドラムローラ
- 1 3 a、1 3 b 主極
- 1 4 酸性水溶液
- 1 5 溶液供給口
- 1 6 スリット
- 1 7 溶液通路
- 1 8 補助陽極
- 1 9 a、1 9 b サイリスタ
- 2 0 交流電源
- 2 1 主電解槽
- 2 2 補助陽極槽
- 3 0 サーモコンパレータ
- 3 1 チップ
- 3 2 リザーバ
- 3 3 電熱ヒーター
- 3 4 加熱用ジャケット
- 3 5 熱電対
- 3 6 ヒートシンク
- 3 7 皮膜
- 3 8 金属基体
- 3 9 接触式温度計
- 4 0 チップ先端温度記録計
- 4 1 ヒートシンク温度記録計
- 4 2 リザーバ温度記録計

【書類名】 図面

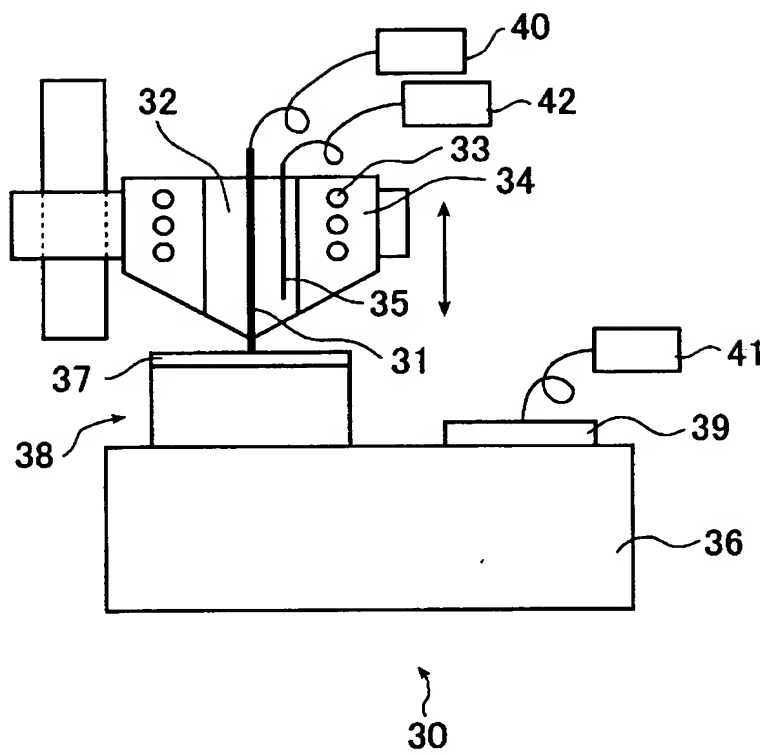
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱を効率よく画像形成に利用することができ、感度が高く、高耐刷性を示し、非画像部の汚れが生じにくい感熱性の平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 平均波長 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ の大波構造と平均開口径 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の中波構造と平均開口径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の小波構造とを含む重畳構造を有する砂目形状を有し、該平均開口径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の小波構造の平均開口径に対する平均深さの比の平均が $0.1 \sim 1.0$ であるアルミニウム支持体上に；熱伝導率が $0.05 \sim 0.5 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ の親水膜を設けた後；水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂および赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する感熱層を設けたことを特徴とする平版印刷版原版。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社